



HAL
open science

Orbitales moléculaires dans les chromophores minéraux et paramètres angulaires E de liaison covalente

Christian Klixbüll Jorgensen

► **To cite this version:**

Christian Klixbüll Jorgensen. Orbitales moléculaires dans les chromophores minéraux et paramètres angulaires E de liaison covalente. *Journal de Physique*, 1965, 26 (12), pp.825-840. 10.1051/jphys:019650026012082500 . jpa-00206357

HAL Id: jpa-00206357

<https://hal.science/jpa-00206357>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORBITALES MOLÉCULAIRES DANS LES CHROMOPHORES MINÉRAUX ET PARAMÈTRES ANGULAIRES Ξ DE LIAISON COVALENTE

Par CHRISTIAN KLIXBÜLL JØRGENSEN,

Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genève, Suisse.

Résumé. — Les propriétés des fonctions angulaires hydrogénoïdes des couches l sont utilisées dans un modèle de faibles liaisons covalentes. Le modèle conventionnel du champ électrostatique des ligandes est critiqué. Les notions de symétrie holoédrique, de configuration prépondérante, d'état spectroscopique d'oxydation, et de ligande « innocent » sont introduites. Les fondements de la description monoélectronique et son pouvoir de classification sont discutés, ainsi que les paramètres de répulsion interélectronique.

Abstract. — The properties of the hydrogenic angular functions of the l shell are used in a model of weak covalent bonding. The conventional model of the electrostatic ligand field is criticized. The ideas of holohedric symmetry, of preponderant configuration, of spectroscopic oxidation, state of „ innocent' ligand, are introduced. The foundations of the single-electron description as a tool for classification are discussed, as well as the parameters of interelectronic repulsion.

I. Introduction. — La description des niveaux d'énergie de composés de groupes de transition a récemment connu une évolution rapide, comparable à celle de la spectroscopie atomique entre 1910 et 1930. Il y a beaucoup de traits communs entre ces deux domaines : dans la symétrie sphérique qui caractérise un atome ou un ion monoatomique isolé, chaque terme a les nombres quantiques S et L (dans le couplage de Russell et Saunders) et chaque niveau a rigoureusement le nombre quantique J . Il faut bien souligner que l'attribution de chaque niveau à une configuration électronique contenant un nombre entier $(0, 1, 2, \dots, 4l + 2)$ d'électrons dans chaque couche nl constitue plus une classification utile qu'une bonne approximation de la fonction d'onde. Il faut aussi souligner que cette classification a été d'abord faite empiriquement en spectroscopie atomique, et que la mécanique quantique n'a fait que rationaliser les nombres quantiques déjà introduits par les faits expérimentaux.

II. Symétrie des orbitales des chromophores. — Contrairement aux prévisions théoriques simplistes, les systèmes polyatomiques semblent souvent contenir des *chromophores*, petits groupes d'atomes qui ont des niveaux d'énergie peu perturbés par le reste de la molécule ou du cristal. Les chromophores ont souvent une symétrie assez élevée, et les arguments basés sur la théorie des groupes y gagnent en efficacité. En conséquence de la symétrie, les orbitales (fonctions monoélectroniques) peuvent, en particulier, être *dégénérées*, c'est-à-dire avoir même énergie par nécessité mathématique.

II.A. SYMÉTRIE SPHÉRIQUE. — Il est très instructif de considérer la symétrie sphérique, ou les orbitales nl peuvent s'écrire :

$$\psi_{nl} = A_l(x, y, z) \cdot R_{nl}(r) / 2 \sqrt{\pi} r \quad (1)$$

produit d'une fonction angulaire hydrogénoïde A_l et d'une fonction radiale R_{nl} qui n'est pas normalement

hydrogénoïde dans un atome à plusieurs électrons, mais qui peut être imaginée comme fonction propre d'un potentiel $U(r)$ de Hartree, ou comme le résultat d'un calcul du type Hartree et Fock [1]. La fonction angulaire A_l en coordonnées cartésiennes est une combinaison linéaire de polynômes homogènes

$$A_l = \sum_k N_k x^a y^b z^c / r^l \quad (2)$$

les constantes de normalisation N_k étant adaptées à la valeur 4π de l'intégrale de A_l^2 sur une surface sphérique (r constante) et avec la condition $a + b + c = l$ pour les coefficients entiers non-négatifs, a , b et c . On peut choisir les fonctions angulaires (les fonctions σ , qui ne dépendent que de z et r , s'appellent les polynômes de Legendre, celles qui sont adaptées à la symétrie cubique (s , p , d ici et f de l'équation 5) s'appellent les harmoniques cubiques [2]).

$l = 0$ (orbitale s) : 1

$l = 1$ (orbitales p) : $\sqrt{3}x/r$; $\sqrt{3}y/r$; $\sqrt{3}z/r$

$l = 2$ (orbitales d) : $\sqrt{15}(x^2 - y^2)/2r^2$;

$$\sqrt{5}\left(z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2\right)/r^2$$

$$\sqrt{15}xy/r^2 ; \sqrt{15}xz/r^2 ; \sqrt{15}yz/r^2$$

$l = 3$ (orbitales f) : $\frac{1}{2}\sqrt{7}z(5z^2 - 3r^2)/r^3$

$$\frac{1}{4}\sqrt{42}x(5z^2 - r^2)/r^3$$

$$\frac{1}{4}\sqrt{42}y(5z^2 - r^2)/r^3$$

$$\sqrt{105}xyz/r^3$$

$$\frac{1}{2}\sqrt{105}z(x^2 - y^2)/r^3$$

$$\frac{1}{4}\sqrt{70}x(3y^2 - x^2)/r^3$$

$$\frac{1}{4}\sqrt{70}y(3x^2 - y^2)/r^3. \quad (3)$$

On aurait pu croire qu'il y aurait six polynômes du deuxième degré. Cependant $(x^2 + y^2 + z^2)/r^2$ est une autre façon d'écrire 1, et il ne nous reste que cinq orbitales d et une s qui a été séparée par la formation des combinaisons linéaires.

On continue le dénombrement précédent en remarquant que sur les $(l+1)(l+2)/2$ polynômes de forme (2), $l(l-1)/2$ disparaissent par suite de l'existence de valeurs inférieures de l ayant la même parité, et il reste seulement $(2l+1)$ combinaisons linéaires indépendantes.

II.B. SYMÉTRIE OCTAÉDRIQUE. — Dans un chromophore MX_6 octaédrique régulier, les trois axes de coordonnées sont équivalents, et il est évident que les trois orbitales p restent dégénérées, et que les trois orbitales (xy/r^2) , (xz/r^2) et (yz/r^2) sont équivalentes mais différent en énergie des deux autres orbitales d . Il est moins évident mais on peut le montrer par une rotation autour d'un des axes ternaires de l'octaèdre, que les deux autres orbitales sont équivalentes entre elles. On appelle un tel groupe d'orbitales dégénérées une sous-couche; nous appellons Δ la différence d'énergie entre la sous-couche (supérieure dans MX_6) du type $(x^2 - y^2)$ et la sous-couche du type (xy) (d'autres auteurs l'appellent parfois $(E_1 - E_2)$ ou $10 Dq$). La séparation (1) n'est plus une condition nécessaire pour les orbitales, qui sont des fonctions propres d'un potentiel de Hartree $U(x, y, z)$, ayant la symétrie O_h de la distribution des sept noyaux atomiques de MX_6 . Une telle symétrie implique de nombreuses conditions du type

$$U(x, y, z) = U(z, y, x) = U(z, x, y) = \dots$$

Il faut remplacer le nombre quantique l par un symbole γ_n , qui n'est pas exactement un nombre et qui prend une parmi dix valeurs possibles dans la symétrie O_h , soit cinq valeurs combinées avec la parité paire ($g = \text{gerade}$) ou impaire ($u = \text{ungerade}$) parce qu'il existe un centre de symétrie. Si le potentiel $U(x, y, z) = U(-x, -y, -z)$, il en résulte que chaque orbitale ne peut être que paire

$$\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$$

ou impaire $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$.

Bethe [3] proposait deux nomenclatures, l'une avec les cinq premiers nombres entiers positifs, et l'autre utilisée seulement pour les orbitales ayant l bien défini.

$e =$	Bethe I	Bethe II	Mulliken	
—	—	—	—	
pair	1	γ_{1g}	s_a	a_{1g}
	1	γ_{2g}	—	a_{2g}
	2	γ_{3g}	d_γ	e_g
	3	γ_{4g}	—	t_{1g}
	3	γ_{5g}	d_z	t_{2g}
impair	1	γ_{1u}	—	a_{1u}
	1	γ_{2u}	f_β	a_{2u}
	2	γ_{3u}	—	e_u
	3	γ_{4u}	p_δ, f_δ	t_{1u}
	3	γ_{5u}	f_z	t_{2u}

Mulliken proposa une troisième nomenclature, universellement adoptée dans la spectroscopie moléculaire, basée sur le nombre de dégénérescence e des orbitales nécessairement équivalentes (a, e, t, u, v, \dots dans certaines symétries plus basses que celle du cube, on distingue entre les orbitales de type a , qui conservent leur signe par rotation autour de l'axe principal de symétrie, et celles de type b , qui changent de signe dans une telle rotation).

Par exemple, les deux sous-couches d s'appellent γ_{3g} et γ_{5g} et on omet souvent la parité, quand elle est évidente, ou sans importance dans les raisonnements, et on écrit les configurations de sous-couche.

$$\gamma_s^a \gamma_d^b \quad (0 \leq a \leq 6, \quad 0 \leq b \leq 4)$$

III. Structure des liaisons. — A. THÉORIE MONO-ÉLECTRONIQUE.

A.1. Formation des liaisons. — Nous ne pourrions pas demander que toutes les orbitales d'un chromophore MX_6 aient une valeur bien définie de l , mais dans une approximation comme la « combinaison linéaire d'orbitales atomiques » (L. C. A. O. en Anglais) seules les orbitales ayant le même γ_n peuvent se combiner. Cela est important pour la structure des liaisons σ et π que les ligandes ⁽¹⁾ X peuvent former avec l'atome central; par exemple, Eisenstein [4] a déterminé les valeurs de γ_n propres aux orbitales s, p, d et f de M et aux combinaisons linéaires des orbitales σ et π des atomes X pour un grand nombre de chromophores MX_N de symétries différentes.

Avant de discuter la signification des symboles σ et π , considérons le chromophore diatomique MX qui a la symétrie linéaire (cylindrique) sans centre de symétrie $C_{\infty v}$. Chaque valeur de l se sépare en sous-couches ayant le nombre quantique $\lambda = 0, 1, 2, \dots, l$. Il y a deux orbitales dans chaque sous-couche avec λ positif, et une orbitale avec $\lambda = 0$. Les notations habituelles $\sigma(\lambda = 0)$, $\pi(\lambda = 1)$, $\delta(\lambda = 2)$, $\phi(\lambda = 3) \dots$ sont choisies par analogie [5] avec les notations $s, p, d, f \dots$ pour $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. On remarque qu'il y a un nombre infini de valeurs de λ dans les symétries linéaires, ce qui n'est pas le cas pour les γ_n dans les autres symétries, et s'explique par le nombre infini ou fini des rotations possibles, sans conséquences physiques, autour d'un axe de symétrie. D'autre part, deux seulement des trois axes cartésiens sont équivalents dans les symétries linéaires, ce qui est en relation certaine avec le fait que e ne peut devenir supérieur à 2. (La symétrie icosaédrique présente $e = 1, 3, 3, 4$ et 5.) Si on nomme z l'axe M—X, les deux orbitales (x/r) et (y/r) sont π et (z/r) est σ .

Parmi les orbitales d , $(z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2)$ est σ , (xz) et (yz) sont π , et $(x^2 - y^2)$ et (xy) sont δ . Les sept orbitales f dans l'équation (3) sont rangées dans l'ordre $\sigma, 2\pi, 2\delta$ et 2ϕ . En effet, d'autres combinaisons A_3 sont nécessaires dans la symétrie cubique, où les trois axes cartésiens sont équivalents. $\sqrt{105} \, xyz/r^3$

⁽¹⁾ Un ligande est un ion monoatomique (O—, F—, Cl—, ...) ou une molécule ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \dots$) liée par un ou plusieurs atomes de l'atome central M dans un complexe

représente γ_{5u} et les deux autres sous-couches sont :

$$\begin{aligned} \gamma_{4u} : & \quad \frac{5}{2} \sqrt{7} \left(z^3 - \frac{3}{5} z r^2 \right) / r^3 ; \\ & \quad \frac{5}{2} \sqrt{7} \left(y^3 - \frac{3}{5} y r^2 \right) / r^3 ; \\ & \quad \frac{5}{2} \sqrt{7} \left(x^3 - \frac{3}{5} x r^2 \right) / r^3 \\ \gamma_{5v} : & \quad \frac{\sqrt{105}}{2} z (x^2 - y^2) / r^3 ; \\ & \quad \frac{\sqrt{105}}{2} y (x^2 - z^2) / r^3 ; \\ & \quad \frac{\sqrt{105}}{2} x (z^2 - y^2) / r^3. \end{aligned} \quad (5)$$

On remarque que les trois orbitales γ_{5u} sont assez nettement le produit normalisé d'une orbitale p et d'une orbitale d , comme c'est d'ailleurs le cas pour les deux orbitales $f(\delta)$ dans (3).

La plupart des ligandes ont, ou bien une paire d'électrons qui assure les liaisons σ avec M (H^- , CH_3^- , NH_3 et amines aliphatiques, NO_2^- lié par l'atome d'azote, SO_3^- lié par l'atome de soufre, etc...); ou bien une couche électronique extérieure p complète (O^- , F^- , S^- , Cl^- , Br^- , I^- , etc...) et fournissent donc une orbitale σ (qui est la plus stable, étant dirigée vers l'atome M de charge positive) et deux orbitales π . Il y a des cas plus compliqués ; dans un certain sens, l'oxygène de H_2O ou le soufre de $(C_2H_5)_2S$ contiennent une orbitale σ et une orbitale π ; c'est aussi le cas, d'une façon différente, dans les ligandes bidentates comme CO_3^{2-} , $(C_2H_5)_2NCS_2^-$, $(C_2H_5O)_2PS_2^-$, formant des cycles tétra-atomiques CO_2M , CS_2M et PS_2M , ou comme $OOCCO^-$ formant le cycle pentaatomique $MOCCO$. Il vaut la peine de souligner qu'on utilise souvent les symboles σ et π dans les molécules planes (benzène, pyridine, thiophène, naphthalène, etc...) d'une façon tout à fait différente de celle des symétries linéaires. Les orbitales peuvent, soit changer de signe $\psi(x, y, z) = -\psi(x, y, -z)$ par réflexion dans le plan $z = 0$ et être appelées π , soit être invariantes et être appelées σ .

A.2. Energies des orbitales du métal. — Dans les chromophores des groupes de transition, où M contient une couche partiellement occupée ($3d$, $4d$, $5d$, $4f$ ou $5f$), tous les autres électrons en orbitales remplies ont nécessairement une énergie inférieure (au moins si on néglige certains effets un peu plus subtils introduits par la différence entre l'énergie d'ionisation et l'électro-affinité d'une couche partiellement remplie [6]). Donc, l'effet du aux orbitales occupées des ligandes est essentiellement une *augmentation* de l'énergie de chaque sous-couche γ_n formée par la couche d ou f de M.

On peut dire de façon paradoxale que la couche d ne peut stabiliser un complexe de groupe de transition que si elle contient moins de dix électrons (les orbitales moléculaires liantes étant remplies sans que leurs correspondantes anti-liantes le soient) ou si l'atome central fournit une densité électronique aux orbitales vides, en pratique souvent π^* (avec la définition des molécules planes) des ligandes. Il faut se rappeler que les distances internucléaires dans une molécule

s'arrangent de manière que l'énergie totale soit minimale. L'existence des complexes d^{10} et f^{14} qui ne peuvent qu'être déstabilisés par les orbitales occupées des ligandes n'a en soi rien de paradoxal (puisque l'énergie d'une orbitale anti-liante est toujours plus augmentée que l'énergie de combinaison liante n'est diminuée [16]). Les liaisons covalentes impliquent que M a des orbitales vides $((n+1)s$ et $(n+1)p$ dans le cas de groupe nd) à quoi s'ajoute l'énergie de Madelung très considérable, de caractère électrostatique.

A-3. L'approximation électrostatique. — Il n'y a aucun doute qu'une très forte proportion de l'énergie de formation des halogénures alcalins soit d'origine électrostatique. A un certain moment, on tendait à exagérer l'importance de cette contribution et on s'imaginait que $TiCl_4$ et d'autres molécules où le nombre d'oxydation de l'atome central est élevé pourraient être entièrement électrovalentes [7]. Le premier modèle de l'influence des ligandes sur la couche d ou f partiellement remplie a été celui du champ cristallin, qui est une généralisation assez cohérente de la notion d'énergie de Madelung.

Cependant, un des derniers chapitres de l'article célèbre de Bethe [3] contient en germe la destruction de toute description purement électrostatique du champ cristallin : on prévoit que les effets de perturbation de la forme $V(x, y, z)$ seront beaucoup plus grands dans les chromophores tétraonaux (D_{4h} représenté par MX_4 carré, ou par MX_4Y_2 trans avec deux ligandes différents des quatres autres sur un axe de l'octaèdre) que dans le chromophore cubique MX_6 correspondant. L'expérience spectroscopique a montré plus tard que les différences d'énergie entre les cinq orbitales d ont le même ordre de grandeur dans les deux cas. Il faut dire qu'originellement, le modèle était appliqué aux problèmes magnétochimiques, qui concernent le niveau fondamental, et on ne savait pas si l'ordre de grandeur de Δ dans les MX_6 était de $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ ou de $10\ 000\text{ cm}^{-1}$ (ce qui est plutôt le cas, nous le savons maintenant [8, 9]).

Si nous nous bornons à considérer les chromophores ayant un centre de symétrie, il est évident que le champ des ligandes, développé autour du noyau M en $(0, 0, 0)$ en série de Taylor, ne contient que les contributions paires :

$$V(x, y, z) = V_0 + V_2 + V_4 + V_6 + \dots \quad (6)$$

où V_0 est une constante (ou, au plus, une fonction purement radiale) et les expressions de V_k avec k positif sont de la forme

$$V_k = A_k \left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r} \right) \cdot R_k(r) \quad (7)$$

analogues aux fonctions A_k de la variation angulaire de l'équation (2). Puisqu'un potentiel électrostatique est une grandeur purement scalaire, seules les contributions A_k de symétrie totale γ_{1g} (comme l'orbitale s) peuvent être différentes de zéro. Dans la symétrie icosaédrique, cela arrive la première fois pour V_6 . Dans la symétrie cubique O_h , V_4 peut exister avec

$$A_4 = \frac{5}{4} \sqrt{21} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) / r^4$$

qui est aussi la fonction angulaire qui caractérise l'orbitale g du type de symétrie γ_{1g} en symétrie cubique. Dans tous les autres symétries plus basses, y compris les symétries linéaires, V_2 peut avoir la symétrie γ_{1g} . Par exemple, dans les chromophores tétraogonaux MX_4 de symétrie D_{4h} ,

$$A_2 = \frac{3}{2} \sqrt{5} \left(z^2 - \frac{1}{3} r^2 \right) / r^2$$

possède la symétrie totale. Si plusieurs fonctions angulaires pour la même valeur de l ont cette propriété, on les distingue habituellement [10] à l'aide du nombre quantique m_l ($= l, l-1, l-2, \dots, -l+1, -l$) de symétrie linéaire avec champ magnétique extérieur détruisant la dégénérescence de Kramers entre les orbitales caractérisées par les valeurs $m_l = +\lambda$ et $-\lambda$, λ étant $|m_l|$. On écrit alors $V_2^0, V_2^2, V_2^1, \dots$ dans l'équation (6) sous la forme générale V_k^m . Les fonctions radiales R_k de l'équation (7) commencent leur série de Taylor (en supposant encore qu'il y a un centre de symétrie), par :

$$R_k(r) = n_k r^k + n_{k+2} r^{k+2} + n_{k+4} r^{k+4} + \dots \quad (9)$$

afin d'éviter des singularités pour $V(x, y, z)$ près de l'origine $(0, 0, 0)$. Si l'on interdit la présence des sources du champ des ligandes à l'intérieur de la sphère $r < R$, $R_k(r)$ est également égal à $n_k r^k$. D'une façon analogue, les fonctions radiales de l'équation (1) commencent d'ailleurs toujours par : $R_{nl}(r) = ar^{l+1} + \dots$. Par une extension du théorème triangulaire de Gaunt, on peut montrer que les éléments diagonaux $\int \psi_l V(x, y, z) \psi_l d\tau$ d'une perturbation du champ ne peuvent faire intervenir que les contributions $V_0, V_2, V_4, \dots, V_{2l}$ de l'équation (6) et les éléments non-diagonaux $\int \psi_l V(x, y, z) \psi_{l'} d\tau$ entre deux orbitales ayant des valeurs de l différentes ne concernent que des contributions V_k avec $k = |l-l'|, |l-l'| + 2, \dots, l+l'-2, l+l'$. Dans la description des transitions intérieures à une couche d ou f , les énergies sont déterminées uniquement par les éléments diagonaux. Si on ne retient que le premier terme radial de l'équation (9), on voit que la différence Δ entre les deux sous-couches de la couche d dans un chromophore octaédrique MX_6 est donnée par :

$$\int \psi_{x^2-y^2} V \psi_{x^2-y^2} d\tau - \int \psi_{xy} V \psi_{xy} d\tau = \int A_4 n_4 r^4 [\psi_{x^2-y^2}^2 - \psi_{xy}^2] d\tau = \kappa_4 \langle r^4 \rangle \quad (10)$$

où κ_4 est une constante de proportionnalité et $\langle r^4 \rangle$ la valeur moyenne de r^4 . D'autre part, les chromophores tétraogonaux ont des énergies principalement déterminées par $\kappa_2 \langle r^2 \rangle$. Mais Bethe [3] avait déjà souligné que κ_k était proportionnel à R^{-k-1} comme on peut le soupçonner aussi par les dimensions, si R est la distance entre le noyau de M et les charges négatives qui représentent les atomes X . A l'intérieur d'une sphère de rayon R , contenant six charges $-qe$, le potentiel pour un électron est presque constant, $+6qe^2/R$, correspondant à V_0 . L'écart entre V et V_0 est très petit, puisqu'il n'est représenté que par V_4 et les termes V_k d'ordres supérieurs, et cet écart rela-

tivement faible produit à lui seul la différence d'énergie Δ , qui aura l'ordre de grandeur

$$\Delta \simeq \frac{5}{3} q \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (11)$$

exprimé en (Rydberg/rayon de Bohr). Si $r \ll R$, comme il est tacitement admis dans le modèle électrostatique, il est évident que Δ doit être plus petit qu'un dixième d'unité Rydberg.

Dans les applications de la théorie du champ de ligandes, on remplace souvent les paramètres $A_k^m \langle r^k \rangle n_k$ par B_k^m et on n'essaie pas d'évaluer les valeurs de $\langle r^k \rangle$ séparément. Mais, en particulier dans les complexes de terres rares, il est clair que les valeurs de $\langle r^6 \rangle$ ne pourraient jamais être si grandes, relativement aux valeurs de $\langle r^2 \rangle$ pour la couche $4f$; Judd [11] a discuté le premier ce désaccord. Dans les trois groupes de transition $3d, 4d, 5d$, la théorie du champ des ligandes a connu un mélange assez curieux de succès et de défaites remarquables. Quand la théorie n'utilise que les conditions imposées par la théorie des groupes (2), à toute classification monoélectronique, où les orbitales moléculaires retiennent d'une façon assez prononcée les fonctions angulaires hydrogénoïdes A_l de l'équation (1), les résultats obtenus sont extrêmement satisfaisants. La classification des niveaux d'énergie est discutée dans une excellente petite introduction par Orgel [13], dans deux livres [6, 8] et un article de revue [9]. D'autres articles sont des résumés de cours d'été [14, 15], d'autres encore traitent des problèmes spécifiques pour les composés solides [16] ou l'effet néphélauxétique [17]. Griffith [18] a écrit un traité assez mathématique. Deux courts articles existent en français [19, 20].

A-4. MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES. — 4.1. *Adaptation des orbitales. Orthogonalisation.* — Il est devenu évident depuis 1955 que la théorie du champ des ligandes, sous forme du modèle classique (6), ne donne jamais les bonnes valeurs numériques pour les différences d'énergie, mais des rapports valables grâce à la théorie des groupes. On peut atténuer cet échec en admettant une forme de champ des ligandes $V(x, y, z)$ bien plus générale que (6). On pourrait croire que cela serait une vérité de La Palisse d'écrire

$$V(x, y, z) = U(x, y, z) - U(r) \quad (12)$$

comme la différence entre les potentiels efficaces (disons de Hartree) du composé et de l'ion gazeux correspondant. Cependant, le potentiel monoélectronique (12) est très différent du potentiel extérieur de (6). Quiconque est familier avec les calculs de Hartree [1] sait que les orbitales ayant l'énergie d'ionisation la plus petite s'adaptent beaucoup plus aux orbitales fortement liées que le contraire. Par exemple, l'orbitale $2p$ de Mg^{++} , Mg^+ et Mg neutre est presque invariante en forme (même si son énergie d'ionisation varie approximativement autant que pour les orbitales extérieures [6], mais l'orbitale $3s$ est déterminée principalement par la charge ionique et par la forme des orbitales intérieures, et elle est très différente pour Mg^+ et Mg . Puisque la couche partiellement remplie $3d, 4d, 5d, 4f$ ou $5f$ est constituée par les orbitales

(2) Une bonne introduction aux applications de cette théorie a été écrite par Cotton [12].

ayant l'énergie la moins négative, elle doit s'adapter à toutes les autres orbitales occupées. Il y a deux aspects de cette condition d'adaptation.

Premièrement, les orbitales ayant le même type de symétrie (γ_n et parité) sont orthogonales par un mécanisme universel : les orbitales, $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_k$ ont $q, q + 1, \dots, q + k - 1$ nœuds, c'est-à-dire des surfaces dans l'espace où la fonction monoélectronique est nulle. Le nombre q est déterminé partiellement par γ_n . Dans la symétrie sphérique, il y a l plans nodaux angulaires, correspondant à q , et $n - l - 1$ nœuds dans la fonction radiale dans la région $0 < r < \infty$. Deuxièmement, même si la première fonction de chaque type de symétrie n'a pas besoin de s'orthogonaliser sur les fonctions de même classe et présente donc le minimum de nœuds possible (par exemple $1s, 2p, 3d, 4f, 5g, \dots$), la forme exacte de la fonction est quand même déterminée par les autres (n'ayant pas nécessairement le même l ou γ_n) par l'intermédiaire de $U(r)$ dans les atomes, ou $U(x, y, z)$ dans les chromophores polyatomiques. Ici, les résultats d'Eisenstein [4] sont importants. Dans un chromophore MX_6 de symétrie O_h , les six orbitales σ , les douze orbitales π (et les douze orbitales δ qui ont un intérêt de pure classification) ont les types de symétrie :

$$\begin{aligned} \sigma : & \gamma_{1g}(s), \gamma_{4u}(p), \gamma_{3g}(d) \\ \pi : & \gamma_{4u}(p), \gamma_{5g}(d), \gamma_{5u}(f), \gamma_{4g}(g) \\ \delta : & \gamma_{3g}(d), \gamma_{5g}(d), \gamma_{2u}(f), \gamma_{5u}(f), \gamma_{3u}(h), \gamma_{2g}(i). \end{aligned} \quad (13)$$

Les valeurs de l données entre parenthèses indiquent le nombre de plans nodaux angulaires qu'on trouve pour les combinaisons des orbitales λ de X_6 , et elles indiquent aussi la valeur la plus petite de l de l'atome central M qui peut se mélanger avec les orbitales λ (cf. équations (4) et (13)). La figure 1 représente l'ordre des orbitales déduit empiriquement de l'étude de bandes de transfert électronique des complexes hexahalogénés MX_6^{+2-6} qui montrent une structure assez détaillée [21-23]. Il faut admettre que la position de $\pi\gamma_{5g}$ n'est pas tout à fait certaine, et que l'ordre des trois séries d'orbitales σ peut être discutée [24]. Dans tous les cas, la figure 1 montre nettement comment Δ est la différence entre l'effet σ -anti-liant de γ_{3g} et l'effet π -anti-liant de γ_{5g} , en accord avec beaucoup de preuves spectroscopiques [9, 25] et Δ a très peu de rapport avec l'équation (11).

D'un point de vue un peu plus large, l'équation (12) pourrait peut-être justifier les résultats contenus dans la figure 1. Dans le chromophore octaédrique MX_6 , les orbitales $(x^2 - y^2)/r^2$ et $(3z^2 - r^2)/r^2$ ont une énergie élevée, parce qu'elles s'étendent près des noyaux X, où se trouvent déjà beaucoup d'orbitales pleinement occupées de dix électrons d'O⁻ et F⁻, de dix-huit électrons de S⁻ et Cl⁻, etc... C'est la nécessité absolue d'une orthogonalisation des orbitales de la couche d partiellement remplie aux orbitales plus fortement liées, qui crée des nœuds supplémentaires entre M et X. Les trois orbitales γ_{5g} comme $(xy)/r^2$ ne rencontrent que des orbitales π , puisqu'elles ont déjà un plan nodal angulaire aux positions des ligandes X. En effet, si les ligandes ne contenaient que des électrons σ , une orbitale $3d\gamma_{5g}$ serait la première de son type et ne subirait aucune contrainte d'orthogonalisation. Il y a plusieurs possibilités d'un traitement quantitatif ou

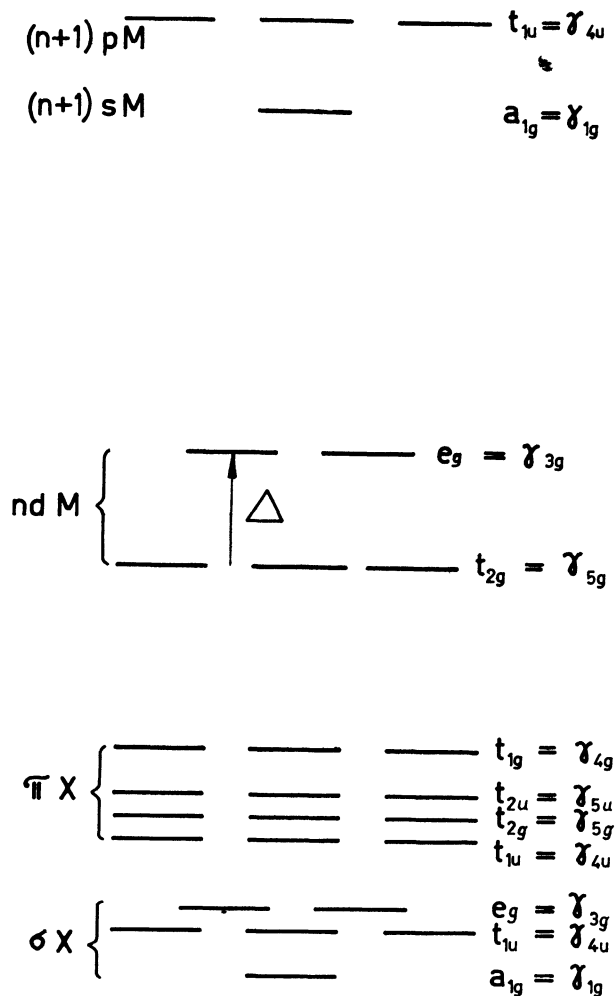


FIG. 1. — L'ordre énergétique des orbitales moléculaires dans un chromophore octaédrique MX_6 . Les six ligandes X fournissent six orbitales σ et douze orbitales π , et M appartient à un groupe de transition avec une couche d partiellement occupée.

semi-quantitatif des effets de la formation des orbitales moléculaires.

La discussion la plus purement électrostatique commence avec l'argument que la série (6) est un cas typique d'un potentiel $V(x, y, z)$ valable pour petites distances $r < R$, toutes les sources du champ cristallin étant à des distances supérieures ou égales à R . En effet, il existe une autre série semblable où toutes les distances électroniques r sont supérieures à R , et où

$$\begin{aligned} V(x, y, z) = & \frac{q_0}{r} + V_1(x, y, z) \frac{q_1}{r^2} \\ & + V_2(x, y, z) \frac{q_2}{r^3} + \dots + V_k(x, y, z) \frac{q_k}{r^{k+1}} + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

et la distribution de charges électriques a un moment de monopôle q_0 , un moment dipolaire q_1 , quadrupolaire q_2, \dots et en général, un moment de 2^k -pôle. L'expression bien connue du potentiel produit par le moment quadrupolaire d'un noyau est le terme

$V_2 q_2/r^3$. On remarque, en analogie avec l'équation (11), que l'ordre de grandeur de q_k est $q_0 R^k$ ou moins. C'est-à-dire que les effets monopolaires (supposant que tous les charges de la distribution ont le même signe) q_0/r sont toujours beaucoup plus grands que $V_k q_0 R^k/r^{k+1}$ pour $r \gg R$. En effet, si on considère un ligande tel que O— ou F— comme une distribution étendue des dix charges négatives $-e$ et huit ou neuf charges $+e$ concentrées sur un point, qui représente le noyau du ligande, et si on évalue la perturbation électrostatique (10), on obtient un faux signe pour Δ (négatif) [26] si l'on néglige l'orthogonalisation nécessaire. On ne peut pas espérer sauver la théorie du champ des ligandes en combinant (6) et (14), qui d'ailleurs sont divergents au point singulier $r = R$. Mais on peut présenter l'influence des ligandes sur la couche partiellement remplie par un potentiel dit « terme de contact », une répulsion $V(x, y, z)$ très forte qui n'agit que tout près de chaque noyau de ligande. Très tôt, les théoriciens du champ des ligandes ont fait un choix entre le modèle conventionnel, qui représente la faible interaction entre le potentiel $V - V_0$ (proprement dit angulairement variable) et la couche d ou f concentrée près du noyau M, et l'autre interaction, très forte, du genre « terme de contact » avec la queue de fonction radiale possédant des grandes valeurs de r . La figure 2 illustre qualitativement cette situation, et

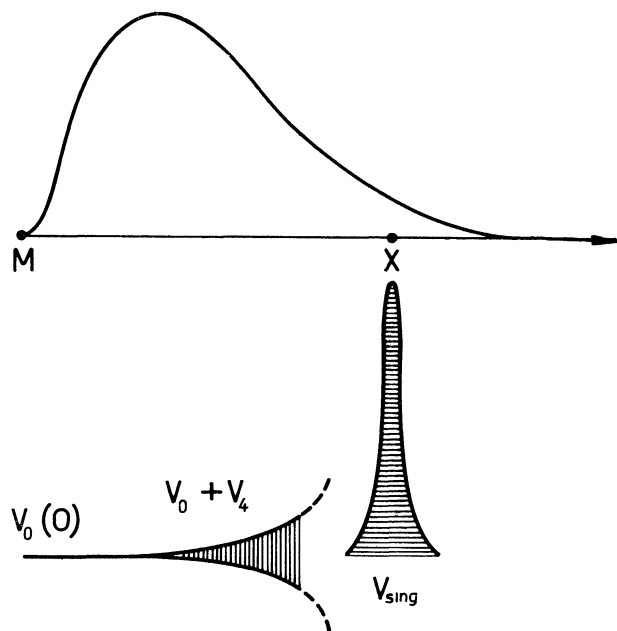


FIG. 2. — Le champ des ligandes classique $V_0 + V_4$ et le potentiel de contact V_{sing} agissant sur la fonction radiale de M.

puisque l'on ne peut pas savoir *a priori* laquelle des deux interactions est la plus importante, il est curieux d'observer que la deuxième a été universellement négligée, sans discussion. Il est encore plus curieux de remarquer que les travaux faits depuis 1963 montrent que l'existence d'un terme de contact aurait été presque ou tout à fait impossible à réfuter expérimentalement, même si cela n'est pas un modèle aussi

physiquement acceptable que la formation des orbitales moléculaires.

4-2. *Approximation de Wolfsberg et Helmholz.* — Regardons quelques instants d'autres essais de calcul des énergies monoélectroniques dans les chromophores minéraux MX_N . L'hypothèse de Wolfsberg et Helmholz [27] est que les énergies des orbitales sont les valeurs propres d'un déterminant, un pour chaque type de symétrie γ_n ; les éléments diagonaux H_M et H_X sont des fonctions fortement variables [28, 29] avec les charges fractionnelles des atomes M et X et dépendant aussi de l'énergie de Madelung [6], les éléments non-diagonaux

$$H_{MX} = k(H_M + H_X) S_{MX}/2 \quad (15)$$

sont proportionnels à l'intégrale de recouvrement S_{MX} , à la valeur moyenne $(H_M + H_X)/2$ des éléments diagonaux (certains auteurs préfèrent, sans raison physique apparente, la moyenne géométrique $-\sqrt{H_M H_X}$); la constante de proportionnalité k est voisine de 2. Puisqu'un déterminant formé à l'aide d'orbitales qui ont les intégrales de recouvrement S_{MX} , contient des éléments $H_{MX} - S_{MX} E$ non-diagonaux, il est préférable d'étudier l'orbitale

$$\psi_{\text{orth}} = (\psi_X - S_{MX} \psi_M) (1 - S_{MX}^2)^{-1/2} \quad (16)$$

qui est orthogonale à ψ_M . On trouve alors les deux valeurs propres dans la théorie des perturbations de deuxième ordre [6, 30]

$$E_2 \sim H_M + \left(\frac{k}{2} H_X + \left(\frac{k}{2} - 1\right) H_M\right)^2 S_{MX}^2 / (H_M - H_X)$$

$$E_1 \sim H_X - \left(\frac{k}{2} H_M + \left(\frac{k}{2} - 1\right) H_X\right)^2 S_{MX}^2 / (H_M - H_X)$$

(17)

supposant $0 > H_M \gg H_X$. On remarque l'asymétrie des deux expressions quand $k > 1$ et $S_{MX} \neq 0$; l'orbitale antiliante de l'énergie E_2 est plus antiliante que l'orbitale liante E_1 n'est liante.

Une des raisons pour lesquelles le modèle de Wolfsberg et Helmholz est une assez bonne approximation est que, pour deux orbitales ψ_M et ψ_X , E_2 doit être une fonction paire

$$E_2 = H_M + k_0 + k_2 S_{MX}^2 + k_4 S_{MX}^4 + \dots \quad (18)$$

puisque le signe de S_{MX} n'a pas de signification physique par lui-même. Le terme k_0 qui subsiste quand $S_{MX} = 0$ est essentiellement une énergie de type Madelung, et on peut espérer que les termes $k_4 S_{MX}^4 + \dots$ sont moins importants que $k_2 S_{MX}^2$. Il est même très probable que l'équation (15) donne une mauvaise valeur de k_4 . Plusieurs auteurs ont récemment appliqué ce modèle aux complexes des éléments de transition [28, 29, 31-39]. Il n'y a aucun doute que les résultats sont qualitativement satisfaisants. Mais la plupart des auteurs ne traitent pas le problème de stabilisation de Madelung.

4-3. *Le modèle de recouvrement angulaire.* — 4-3-1. *Liaisons σ .* — Après l'échec du modèle conventionnel du champ électrostatique, qui ne rend pas compte des valeurs numériques des différences d'énergie entre les

sept orbitales $4f$ dans un composé de terres rares, Schmidtke, Pappalardo et l'auteur [40] ont pensé que l'équation (17), ou, au fin de compte, (18), expliquerait peut-être mieux les différences d'énergie monoélectronique observées. En particulier, le modèle de *recouvrement angulaire* (dit modèle de Ξ^2) a l'avantage considérable, s'il est valable, qu'un seul paramètre σ^* suffit pour les effets σ -antiliants dans les chromophores MX_N avec le même ligande X et la même distance internucléaire M — X. Cette transférabilité d'un paramètre σ^* d'un nombre de coordinence N à un autre, N' , ou à une autre symétrie pour le même N , est quelque chose d'assez inhabituel dans la théorie conventionnelle. On peut exprimer le modèle de recouvrement angulaire de deux façons, qui à première vue semblent très différentes, mais qui ont des conséquences identiques pour l'énergie [41]. Dans les deux cas, on néglige l'étendue angulaire de l'atome X et on refuse par suite de considérer les recouvrements entre orbitales appartenant à deux atomes X différents.

a) Le premier cas semble chimiquement le plus plausible : On construit alors des combinaisons linéaires des orbitales σ des atomes X numérotés 1, 2, 3, ..., N :

$$\psi_X = \sum_{k=1}^N a_k \psi_k \quad \text{avec} \quad \sum_{k=1}^N a_k^2 = 1 \quad (19)$$

ayant un type de symétrie γ_n (et s'il a lieu, une parité) bien définis. Cette combinaison linéaire ψ_X peut maintenant interagir avec une orbitale de M ayant le même type de symétrie, et en même temps, une valeur de l bien définie. L'orbitale ψ_M peut donc s'écrire selon l'équation (1), et on peut écrire l'intégrale de recouvrement entre ψ_M et ψ_X comme le produit de deux facteurs

$$S_{MX} = \Xi S_{MX}^* \quad (20)$$

avec le paramètre angulaire

$$\Xi = \sum_{k=1}^N a_k A_l(x_k, y_k, z_k) \quad (21)$$

qui dépend de la valeur des fonctions angulaires A_l des coordonnées des noyaux X. Le paramètre radial S_{MX}^* serait l'intégrale de recouvrement entre la fonction radiale $R_{nl}(r)/r$ et une orbitale individuelle σ d'un seul atome X. On peut introduire un paramètre radial d'énergie σ^* de telle façon que l'énergie de l'orbitale anti-liante de la couche l partiellement remplie peut s'écrire $\Xi^2 \sigma^*$. Si l'on accepte l'équation (17) avec $k = 2$, l'ordre de grandeur serait

$$\sigma^* \sim (S_{MX}^*)^2 H_X^2 / (H_M - H_X) \quad (22)$$

ce qui, en effet, est en assez bon accord avec l'expérience [40] pour les chromophores cubiques MX_6 et MX_8 et trigonaux MX_9 des terres rares.

b) L'autre description, qui semble très différente, mais qui s'avère équivalente, introduit un potentiel singulier de contact $V_{\text{sing}}(x, y, z)$ qui n'agit que dans le voisinage immédiat de chaque noyau X, et qui augmente l'énergie de chaque orbitale d'une contribution proportionnelle à la densité électronique dans ce voisinage :

$$\Xi^2 = \sum_{k=1}^N E_k [A_l(x_k, y_k, z_k)]^2. \quad (23)$$

Si tous les ligandes X sont de même nature et à la même distance M — X, on pose tous les E_k égaux à 1. D'après le théorème d'Unsöld, la somme des fonctions angulaires carrées A_l^2 de l'équation (2) pour les $(2l + 1)$ orbitales d'une couche est constante et vaut $(2l + 1)$ par suite, la somme de $(2l + 1)$ orbitales perturbées par V_{sing} vaut :

$$\sum_{n=1}^{2l+1} \Xi^2(\psi_n) = N(2l + 1). \quad (24)$$

Considérons un exemple très simple : le chromophore octaédrique MX_6 . Les deux fonctions angulaires $\sqrt{15}(x^2 - y^2)/2r^2$ et $\sqrt{5}\left(z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2\right)/r^2$ de l'équation (3) donnent chacune le résultat $\Xi^2 = 15$ dans l'équation (23) sous les formes

$$\frac{15}{4}(1 + 1 + 1 + 1 + 0 + 0) = 15 \quad \text{et} \\ 5\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1 + 1\right) = 15. \quad (25)$$

Puisque seules ces deux orbitales sont σ -anti-liantes, la somme des valeurs de Ξ^2 est 30, c'est-à-dire 6.5 d'après l'équation (24). Évidemment, c'est plutôt une tautologie d'appeler le paramètre spectrochimique $\Delta = 15 \sigma^*$, mais cela devient beaucoup plus intéressant quand on compare avec un chromophore quadratique MX_4 . Dans un tel cas, le résultat pour la première orbitale dans l'équation (25) reste valable, $\Xi^2 = 15$, mais la deuxième orbitale ne subira plus l'interaction avec les deux derniers ligandes et Ξ^2 ne vaut que 5. C'est un fait d'expérience que la séparation entre les orbitales d a le même ordre de grandeur dans MX_6 et dans MX_4 quadratique, ce qui ne correspond pas du tout aux prévisions du modèle (6). En notre faveur, il faut ajouter que le paramètre transférable σ^* est une fonction décroissante de la distance internucléaire M — X, et que nous savons par la cristallographie que les nombres N de coordinence MX_N ont ordinairement une influence assez modérée (quelques pourcent) sur ces distances R . La dépendance $\sigma^* \sim R^{-5}$ de l'équation (11) semble être vérifiée empiriquement, même si elle est plutôt due à la variation exponentielle [40] des petites intégrales de recouvrement S_{MX} .

Un autre résultat assez intéressant s'applique aux chromophores tétraédriques MX_4 . Ici, l'ordre des orbitales moléculaires est indiqué dans la figure 3, et on remarque beaucoup d'analogies avec la figure 1.

Cependant, les trois orbitales ($\sqrt{15}xy/r^2$), ($\sqrt{15}xz/r^2$) et ($\sqrt{15}yz/r^2$) de l'équation (3) sont maintenant σ -antiliantes, et Δ est donc négatif. Puisque expérimentalement, la valeur numérique de Δ est un peu moins négative que $-\Delta/2$ des chromophores semblables MX_6 , on a souvent considéré ce fait comme une vérification du modèle électrostatique, qui prévoit

$$\Delta_{\text{tétraédrique}} = -\frac{4}{9} \Delta_{\text{octaédrique}}. \quad (26)$$

Mais on voit que c'est une conséquence aussi de l'équation (24), puisque la somme des trois valeurs identiques de Ξ^2 dans MX_4 tétraédrique serait

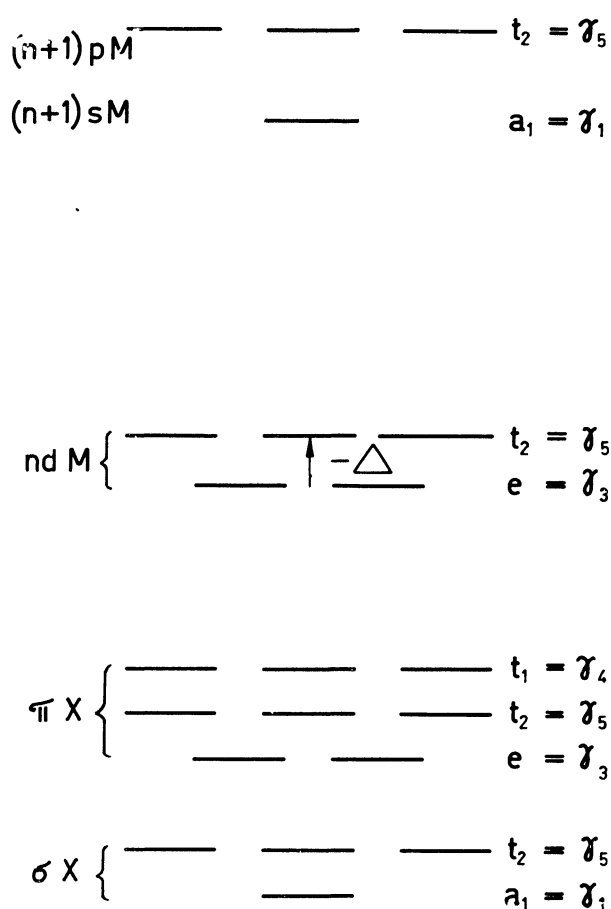


FIG. 3. — L'ordre énergétique des orbitales moléculaires dans un chromophore tétraédrique MX_4 . Les quatre ligandes X fournissent quatre orbitales σ et huit orbitales π , et M appartient à un groupe de transition avec une couche d partiellement occupée.

$4 \times 5 = 20$, d'où $\Xi^2 = 6,66$, ce qui est les $4/9$ de la valeur 15, qui caractérise MX_6 .

Le modèle de recouvrement angulaire est le plus utile quand l est si élevé et la symétrie du chromophore MX_N si basse, que plusieurs orbitales de la couche l sont différemment σ -anti-liantes. Le modèle indique ainsi des valeurs de Ξ^2 , qui ne dépendent que de la forme des fonctions angulaires A_l et des coordonnées des ligandes (x_k, y_k, z_k) . Par exemple, un chromophore MX_8 en forme de cube, induit une valeur négative pour $\Delta = -(8/9) \Delta_{\text{octaédrique}}$, comme on le voit par l'équation (24) quand on sait que la sous-couche de type xy, xz, yz est σ -antiliante. On remarque que les interactions avec les ligandes sont additives dans notre modèle. Schmidtke [42] a continué l'étude des chromophores cubiques. L'orbitale $f \sqrt{105xyz}/r^3$, de symétrie γ_{2u} , possède $\Xi^2 = 280/9$ et chacune des trois orbitales γ_{4u} de l'équation (5) a $\Xi^2 = 224/27$ dans le chromophore MX_8 . Le rapport $15/4$ entre ces deux nombres est un des résultats du modèle qui sont indépendants de l'évaluation de σ^* . Dans les chromophores MX_9 de symétrie trigonale D_{3h} qu'on trouve dans $M(H_2O)_9^{+3}$ et $M(III)$ en $LaCl_3$ anhydre, il y a cinq

orbitales f d'énergies différentes. L'ordre prévu $\varphi_1 < \sigma < \delta \ll \pi \sim \varphi_2$ (équation 3) par le modèle de Ξ^2 est confirmé expérimentalement [40] dans un grand nombre des terres rares. Les paramètres du modèle conventionnel, $B_2^0, B_4^0, B_6^0, B_6^6$, représentent naturellement les quatre différences indépendantes d'énergie d'orbitale, mais si l'on essaie de calculer explicitement les valeurs de $\langle r^k \rangle$ à partir des fonctions radiales $4f$, qui sont assez bien connues maintenant [43], on ne trouve pas des résultats raisonnables.

Si la symétrie du chromophore MX_N est si basse qu'un type de symétrie γ_n apparaît plus d'une fois dans la couche l étudiée, les définitions de Ξ de l'équation (21) ou (23) ne sont pas suffisantes. Il existe même des chromophores ayant la symétrie C_1 et où chaque orbitale a le même type de symétrie, a. Perkins et Crosby [44] ont été les premiers à souligner que, dans ce cas, il faut évaluer aussi bien les éléments diagonaux (23) du potentiel singulier que les éléments non-diagonaux

$$\int \psi_M V_{\text{sing}} \psi'_M = \sum_{k=1}^N E_k [A_l(x_k, y_k, z_k)] [A'_l(x_k, y_k, z_k)] \quad (27)$$

et il faut chercher les valeurs propres de chaque déterminant. Pour les symétries plus élevées, où cette évaluation n'est pas nécessaire, suivant ses goûts, on a le choix entre construire les combinaisons linéaires

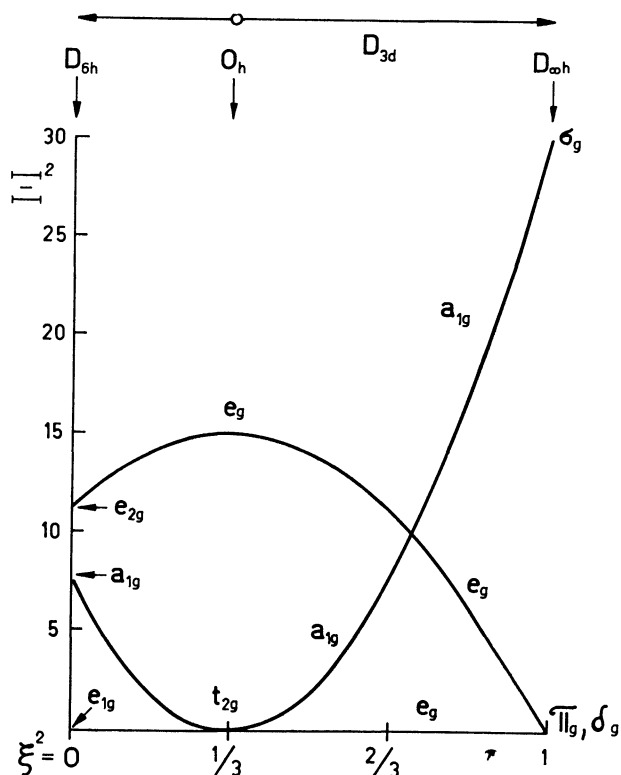


FIG. 4. — Le paramètre Ξ^2 de l'effet σ -anti-liant sur une couche d dans un chromophore MX_6 en forme d'antiprisme trigonal. La symétrie est D_{3d} , sauf pour quelques valeurs spéciales du paramètre ξ^2 de la hauteur relative de l'antiprisme (hexagone D_{6h} , octaèdre régulier O_h , et chromophore linéaire $D_{\infty h}$).

d'orbitales de la couche l ayant le type correct de symétrie γ_n et ainsi éviter les éléments non-diagonaux (équation 27), ou tolérer ces éléments non-diagonaux sans se soucier des valeurs de γ_n des orbitales ψ_M . Dans un calcul un peu plus mécanisé, il peut être plus pratique d'évaluer systématiquement les $(2l + 1)$ éléments diagonaux et les $(2l^2 + l)$ éléments non-diagonaux du déterminant (symétrique) pour les positions des ligandes. La figure 4 montre les valeurs de Ξ^2 calculées pour un anti-prisme trigonal MX_6 comme fonction de ξ^2 , où la hauteur de l'anti-prisme divisée par la distance $M - X$ est 2ξ . La symétrie de ce chromophore est normalement D_{3d} , sauf dans des cas spéciaux : $\xi^2 = 0$ qui correspond à un hexagone régulier D_{6h} , $\xi^2 = 1/3$ représentant un octaèdre régulier O_h et $\xi^2 = 1$ une molécule linéaire ($D_{\infty h}$) où trois ligandes coïncident de chaque côté de M . On remarque que la valeur propre inférieure pour le type de symétrie e_g est invariablement au-dessous la valeur de a_{1g} , sauf pour $\xi^2 = 1/3$ où elles coïncident, et que leur différence est assez faible autour de $\xi^2 = 1/3$ puisque la différence est une fonction parabolique (le modèle électrostatique aurait prévu une différence linéaire et changeant de signe).

4-3-2. *Liaisons δ, π* — M. Schäffer a pensé qu'il devrait être possible d'étendre aux liaisons π le modèle de terme de contact. Cela semble à première vue contradictoire, puisque les orbitales π ont par définition un nœud aux positions des noyaux X . Cependant, il y a une voie ouverte : le potentiel V_{sing} qui représente les effets σ -antiliants correspond aux monopôles dits de fonction δ de Kronecker. On peut se demander s'il n'existerait pas des 2^k -pôles de Kronecker qui représenteraient les effets π . En effet, une analyse approfondie montre qu'il faut choisir les multipôles plans en forme d'un polygone à 2λ angles, alternatif, λ points avec une valeur de V_{sing} de signe opposé à celui des autres points. La raison pour laquelle on ne choisit pas les 2^k -pôles de l'équation (14) dans l'espace à trois dimensions, est que nous ne voulons considérer que les deux variables x et y dans le plan ($z = 1$) perpendiculaire à l'axe $M - X$. On utilise la série bien connue de Taylor pour une fonction au voisinage de l'origine $(x, y) = (0, 0)$:

$$f(x, y) = f_0 + \frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} x^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} xy + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} y^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} x^3 + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} x^2 y + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2} xy^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 f}{\partial y^3} y^3 + \dots \quad (28)$$

Pour $\lambda = 1$, on obtient un dipôle de Kronecker en mettant une charge $(\epsilon, 0)$, la charge opposée $(- \epsilon, 0)$, on multiplie la partie angulaire $A^*(x, y, 1)$ avec cette expression, et on divise par ϵ . La valeur limite de cette expression est

$$2 \frac{\partial(A_1^*)}{\partial x} \quad (29)$$

et on évalue cette expression à chacun des N ligandes en choisissant chaque fois une nouvelle variable x' dans le plan perpendiculaire aux axes $M - X$. L'éner-

gie de l'orbitale antiliante π sera alors déterminée par la sommation

$$\Xi_\pi^2 = \sum_{k=1}^N E_k \left[2 \frac{\partial(A_1^*)}{\partial x'} \right]^2 \quad (30)$$

analogue à l'équation (23). Par exemple, dans une molécule diatomique MX :

$$\begin{aligned} \sqrt{3}(x/r) &\rightarrow \Xi_\pi^2 = 3 \times 2^2 = 12 \\ \sqrt{15}(xz/r^2) &\rightarrow \Xi_\pi^2 = 15 \times 2^2 = 60 \\ \frac{1}{4} \sqrt{42} x(5z^2 - r^2)/r^3 &\rightarrow \Xi_\pi^2 = \frac{42}{16} \times 2^2 \cdot 4^2 = 168. \end{aligned} \quad (31)$$

Au lieu d'écrire l'énergie antiliante $\Xi_\pi^2 \pi^*$ dans un chromophore avec les ligandes X et les distances $M - X$ identiques, on peut poser

$$\Xi_\lambda^2 \lambda^* \equiv (\Xi_\lambda^2 / N_\lambda^2) e_\lambda \quad (32)$$

pour toute valeur $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ où la constante de normalisation a les valeurs

$$\begin{aligned} N_0^2 &= 2l + 1 \\ N_1^2 &= 2(2l + 1) l(l + 1) \\ N_2^2 &= \frac{1}{2} (2l + 1) (l - 1) l(l + 1) (l + 2) \\ N_3^2 &= \frac{1}{32} (2l + 1) (l - 2) (l - 1) l(l + 1) (l + 2) (l + 3). \end{aligned} \quad (33)$$

ce qui a l'avantage de mettre l'équation (24) sous la forme générale [41] :

$$\sum_{n=1}^{2l+1} \Xi_\lambda^2(\psi_n) N_\lambda^{-2} = N \quad (34)$$

N étant simplement le nombre de ligandes. L'énergie π -antiliante de chacune des trois orbitales dans l'équation (31) est donc e_π (qui, évidemment, est une fonction de l dans un atome central M donné). La sommation (34) n'est faite que sur la moitié des orbitales π qui utilisent à fond l'opérateur (29), un autre opérateur différentiel

$$2 \frac{\partial}{\partial y} \quad (35)$$

agit sur les orbitales orthogonales $\sqrt{3}(y/r)$, $\sqrt{15}(yz/r^2)$, etc... Si l'on ajoute les deux effets, (34) donne le résultat $2N$ pour λ positifs. L'orbitale $\sqrt{15}(xy/r^2)$ dans un chromophore octaédrique MX_6 est π -antiliante sur les quatre ligandes X dans le plan $z = 0$ et est donc caractérisée par l'énergie $4e_\pi$, ce qui serait aussi le cas dans un chromophore quadratique MX_4 qui ne contiendrait que ces quatre ligandes. D'autre part, l'orbitale $\sqrt{15}(xz/r^2)$ n'aurait que l'énergie $2e_\pi$ dans un tel chromophore quadratique. C'est-à-dire que les coefficients d'Yamatera [16, 45] sont des résultats immédiats d'un tel traitement. Puisque l'orbitale $\sqrt{15}(yz/r^2)$ donnerait aussi $2e_\pi$, la somme vaut $8e_\pi$ pour les trois orbitales, $8 = 2 \times 4$ en accord avec l'équation (34).

Pour $\lambda = 2$, le quadrupôle de Kronecker est constitué par les charges positives en $(\epsilon, 0)$ et $(- \epsilon, 0)$

les négatives en $(0, \varepsilon)$ et $(0, -\varepsilon)$ et on divise les résultats par ε^2 , ce qui donne l'opérateur différentiel d'après (28)

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (36)$$

Si on tourne le quadrupôle de 45° dans son plan, ce qui revient à dire qu'il ait ses charges positives en $(\varepsilon/\sqrt{2}, \varepsilon/\sqrt{2})$ et $(-\varepsilon/\sqrt{2}, -\varepsilon/\sqrt{2})$ et négatives en $(\varepsilon/\sqrt{2}, -\varepsilon/\sqrt{2})$ et $(-\varepsilon/\sqrt{2}, \varepsilon/\sqrt{2})$, on obtient

$$2\partial^2/\partial x \partial y. \quad (37)$$

Par analogie avec la discussion qui suit l'équation (3), on s'attend à $(\lambda + 1)$ expressions essentiellement différentes de type (36) et (37), les dénominateurs différentiels étant $\partial x^{\lambda-\alpha} \partial y^\alpha$ avec $\alpha = 0, 1, 2, \dots, \lambda$. Cependant, il ne restera que 2 combinaisons linéaires des opérateurs différentiels ayant véritablement les propriétés de λ , les autres combinaisons représentent $\lambda - 2, \lambda - 4, \lambda - 6, \dots$. Le troisième opérateur, on peut dire orthogonal à (36) et (37), pour $\lambda = 2$ a effectivement la symétrie totale σ , puisque $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ est la partie bidimensionnelle de l'opérateur de Laplace qui exprime l'énergie cinétique d'une orbitale.

Pour $\lambda = 3$, l'hexapôle alternant de Kronecker donne lieu à deux opérateurs différentiels

$$\left[\frac{1}{4} \frac{\partial^3}{\partial x^3} - \frac{3}{4} \frac{\partial^3}{\partial x \partial y^2} \right] \quad \text{et} \quad \left[\frac{1}{4} \frac{\partial^3}{\partial y^3} - \frac{3}{4} \frac{\partial^3}{\partial x^2 \partial y} \right] \quad (38)$$

le deuxième obtenu à partir du premier par la rotation $\pi/2\lambda$ habituelle.

Pour $\lambda = 4$, un octogone produit l'opérateur différentiel

$$\left[\frac{1}{24} \frac{\partial^4}{\partial x^4} - \frac{1}{4} \frac{\partial^4}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{1}{24} \frac{\partial^4}{\partial y^4} \right] \quad (39)$$

s'il est positif aux quatre points cardinaux $(\varepsilon, 0)$, $(-\varepsilon, 0)$, $(0, \varepsilon)$ et $(0, -\varepsilon)$.

4.3.3. *Discussion du modèle.* — La ressemblance entre les opérateurs différentiels (29, 35-39) et les fonctions angulaires A_l avec $\lambda = l$ de l'équation (3) est frappante. Les types de symétrie sont aussi bien représentés par (x) , (y) , $(x^2 - y^2)$, (xy) , $(x^3 - 3xy^2)$, $(y^3 - 3x^2y)$ et $(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$. On remarque que la dernière expression est égale à $(x^2 - y^2)^2 - (2xy)^2$ et que la combinaison contraire, $(x^2 - y^2)^2 + (2xy)^2$ est équivalente à $(x^2 + y^2)^2$ ce qui correspond à une sorte de couplage vectoriel $\delta \cdot \delta = \sigma + \gamma$.

Récemment, Griffith [46] a très justement souligné que la partie valable de la théorie du champ des ligandes pourrait s'exprimer en opérateurs d'équivalence [47]. En particulier, chaque ligande X n'introduit que trois paramètres par son interaction avec la couche d . Ces trois paramètres sont essentiellement nos e_σ , e_π et e_δ . On voit l'intérêt systématique des paramètres e_λ avec $\lambda = 2, 3, \dots$ même si déjà notre modèle insinue, par la division par ε^λ dans les multipôles Kronecker, que les énergies correspondantes sont des grandeurs négligeables.

Le tableau donne les coefficients pour e_λ , calculés pour une couche d dans les chromophores simples MX_N . On note que le coefficient pour e_σ est $\Xi^2/5$ selon l'équation (32) et que Δ dans un chromophore octa-

édrique MX_6 qui a seulement des liaisons σ est $3e_\sigma \equiv 15 \sigma^*$. Notre modèle est conforme à l'additivité demandée par Griffith [46], les résultats pour $\text{MX}_6(\text{O}_h)$ se calculent par superposition de $\text{M}_2(\text{D}_{\infty h})$ sur l'axe z et de $\text{MX}_4(\text{D}_{4h})$ dans le plan xy , on obtient

$$\Delta = 3e_\sigma - 4e_\pi + e_\delta. \quad (40)$$

La même additivité se confirme pour un chromophore trigonal-bipyramidal MX_5 de symétrie D_{3h} , par superposition de $\text{MX}_2(\text{D}_{\infty h})$ et $\text{MX}_3(\text{D}_{3h})$.

Il est intéressant que l'équation (26) soit valable [41, 42] aussi bien dans sa forme nouvelle, pour un tétraèdre MX_4 régulier :

$$\Delta = E(\gamma_3) - E(\gamma_5) = \left(\frac{8}{3} e_\pi + \frac{4}{3} e_\delta \right) - \left(\frac{4}{3} e_\sigma + \frac{8}{9} e_\pi + \frac{16}{9} e_\delta \right) = -\frac{4}{3} e_\sigma + \frac{16}{9} e_\pi - \frac{4}{9} e_\delta \quad (41)$$

ce qui montre la généralité remarquable de certains résultats de la théorie du champ de ligandes.

Pour NH_3 et d'autres ligandes ayant seulement une paire d'électrons disponible pour la coordination, e_π est presque nulle. Les quatre halogènes F^- , Cl^- , Br^- et I^- donnent des valeurs [9] de e_π qui sont 25-30 % de e_σ , H_2O semble avoir $e_\pi \sim 0,2 e_\sigma$. Il n'est pas exclu que certains ligandes aient e_π négatifs, on en a des indications assez indirectes pour les cyanures des atomes centraux ayant un nombre d'oxydation assez bas, et pour les carbonyles $\text{M}(\text{CO})_N$.

L'additivité dans notre modèle donne une position spéciale aux chromophores orthoaxiaux MUVWXYZ qui ont leur six ligandes sur les axes cartésiens. L'énergie des cinq orbitales d modifiées ne dépend que des contributions $e_\sigma(U + V)$, $e_\pi(U + V)$ et $e_\delta(U + V)$ des paires de ligandes sur chaque axe. Dans le cas de deux ligandes différents, $\text{MX}_a\text{Y}_{6-a}$, les isomères MX_4Y_2 trans- et MX_2Y_4 trans- ont la symétrie véritable D_{4h} et peuvent être traités d'après le tableau, avec les valeurs de e_λ différentes pour X et Y. Mais les isomères MX_5Y , MX_4Y_2 cis- et MX_2Y_4 cis- sont pseudo-tétragonaux même en ayant les symétries C_{4v} et C_{2v} , les coefficients d'Yamatera [16, 45] sont identiques au cas D_{4h} . Cette conséquence de l'additivité avait déjà été remarquée dans le modèle ancien [48]. L'isomère 1, 2, 3 (cis- ou fac-) MX_3Y_3 est même pseudo-cubique puisque les contributions $e_\lambda(X + Y)$ de chaque axe cartésien sont identiques, mais cependant, sa symétrie n'est que C_{3v} . L'isomère 1, 2, 6 (trans ou mer-) MX_3Y_3 est pseudo-orthorhombique ($\sim \text{D}_{2h}$), et les deux orbitales $\sqrt{5} \left(z^2 - \frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} y^2 \right) / r^2$ et

$\sqrt{15} (x^2 - y^2) / 2r^2$, qui ont le même type de symétrie a_1 dans la symétrie C_{2v} , ont un élément non-diagonal de e_σ entre elles, ce qui ne facilite pas les calculs. Si les ligandes sont numérotés (contrairement à la nomenclature minérale) 1 et 2 sur l'axe x , 3 et 4 sur y et 5 et sur z , cet élément non-diagonal est

$$\int \frac{5}{2} \sqrt{3} (x^2 - y^2) \left(z^2 - \frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} y^2 \right) V_{\text{sing}} d\tau = \frac{5}{4} \sqrt{3} [-V_1 - V_2 + V_3 + V_4] = \frac{\sqrt{3}}{4} (e_\sigma(3) + e_\sigma(4) - e_\sigma(1) - e_\sigma(2)). \quad (42)$$

TABLEAU

LES EFFETS DES LIAISONS σ , π ET δ SUR LES CINQ ORBITALES d
DANS TROIS CHROMOPHORES DE SYMÉTRIE RELATIVEMENT ÉLEVÉ

ORBITALE d	MX_2 LINÉAIRE ($\text{D}_{\infty\text{h}}$)	MX_3 TRIANGULAIRE ($\text{D}_{3\text{h}}$)	MX_4 QUADRATIQUE ($\text{D}_{4\text{h}}$)
$\sqrt{5} \left(z^2 - \frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} y^2 \right) / r^2$	$\sigma_g \quad 2e_\sigma$	$a'_1 \quad \frac{3}{4} e_\sigma + \frac{9}{4} e_\delta$	$a_{1g} \quad e_\sigma + 3e_\delta$
$\frac{\sqrt{15}xz}{r^2}$ $\frac{\sqrt{15}yz}{r^2}$	$\left. \begin{array}{l} \pi_g \quad 2e_\pi \end{array} \right\}$	$e' \quad \frac{3}{2} e_\pi + \frac{3}{2} e_\delta$	$e_g \quad 2e_\pi + 2e_\delta$
$\frac{\sqrt{15}xy}{r^2}$ $\sqrt{15}(x^2 - y^2)/2r^2$	$\left. \begin{array}{l} \delta_g \quad 2e_\delta \end{array} \right\}$	$e' \quad \frac{9}{8} e_\sigma + \frac{3}{2} e_\pi + \frac{3}{8} e_\delta$	$\left. \begin{array}{l} b_{2g} \quad 4e_\pi \\ b_{1g} \quad 3e_\sigma + e_\delta \end{array} \right\}$

On peut le vérifier en enlevant les ligandes 1 et 2 et en prenant les ligandes 3, 4, 5 et 6 identiques. Dans ce cas, les deux orbitales ont les éléments diagonaux $\frac{5}{2} e_\sigma$ et $\frac{3}{2} e_\sigma$ et l'élément non-diagonal $\frac{\sqrt{3}}{2} e_\sigma$, ce qui restitue les valeurs propres $3e_\sigma$ et e_σ qu'on trouve pour le chromophore MX_4 quadratique dans le tableau.

4.4. *Notion de symétrie holoédrisée.* — On pourrait parler d'une *symétrie holoédrisée* quand on considère la moyenne $[V(x, y, z) + V(-x, -y, -z)]/2$ d'un chromophore et de son image par symétrie par rapport à l'atome central regardé virtuellement comme un centre de symétrie. Souvent, la symétrie holoédrisée est élevée, et assez inattendue. Par exemple, une molécule de NH_3 de symétrie C_{3v} devient D_{3d} , ce qui correspond à un anti-prisme trigonal. Si AsH_3 avait les angles $\text{H}\hat{\text{A}}\text{sH}$ droits, sa symétrie serait encore C_{3v} , mais sa symétrie holoédrisée serait O_h , comme face à MX_3Y_3 pseudo-cubique. La raison pour laquelle on peut utiliser les mêmes diagrammes d'Orgel [13] et de Tanabe et Sugano [49] pour les chromophores tétraédriques MX_4 , et de symétrie T_d , que pour O_h , est en effet que la symétrie holoédrisée est O_h comme pour le cube MX_8 . Naturellement, les intensités des transitions intérieures dans la couche partiellement remplie et beaucoup d'autres propriétés physiques sont bien différentes dans les deux cas ; mais les énergies ne sont pas affectées, en première approximation, par une holoédrisation.

4.5. *Autres aperçus.* — Il existe d'autres essais récents pour obtenir des résultats généraux pour les chromophores de groupes d . Hartmann, qui avec Hellwege [50] est un des grands pionniers d'après guerre [51, 52] de la théorie du champ des ligandes, a proposé de représenter les ligandes par une répulsion superposée à l'attraction coulombienne, mais ayant la symétrie sphérique vue de l'atome central [53]. On écrit alors les orbitales de la figure 1

$$1s^2 < 1p^6 < 1d^4 < 2p^6 \sim 2d^6 \\ < 1f^6 < 1g^6 < 3d^6 < 4d^4 < 2s^2 < 3p^6 \quad (43)$$

la couche partiellement remplie étant $3d$ et $4d$. Il faut bien souligner que les valeurs l indiquées dans la

série (43) ont une signification physique (nombre de plans nodaux angulaires) mais que le nombre remplaçant n n'a d'autre signification que celle d'un classement énergétique ; les fonctions radiales sont très différentes de celles de l'atome central sans les ligandes. On attendra l'avenir pour apprécier cette initiative.

B. EFFETS DE RÉPULSION INTERÉLECTRONIQUE.

B.1. *Classification des effets.* — Jusqu'à présent, nous avons discuté les énergies monoélectroniques dans l'esprit de Hartree : les effets de l'opérateur bi-électronique sont inclus, par leur contribution nivelée à $U(r)$ ou $U(x, y, z)$, uniquement dans la description des orbitales. Mais si on a plus d'un électron, cette approximation est, hélas, imparfaite. Il y a des effets de *répulsion interélectronique* qu'on ne peut pas exprimer ainsi. Ces effets se classent en quatre catégories :

1. Les plus grands effets produisent les différences entre l'énergie d'ionisation et l'électroaffinité d'une couche partiellement remplie [6, 54]. L'ordre de grandeur de cette différence

$$A_* \sim 80^7 \text{ cm}^{-1} / \langle r \text{ \AA} \rangle \quad (44)$$

est inversement proportionnel au rayon moyen $\langle r \rangle$ de la couche, ou plus exactement, il est proportionnel à $\langle r^{-1} \rangle$.

2. La deuxième catégorie est produite par le couplage de spin S . Quand le nombre quantique S a sa valeur maximale pour une couche $l\alpha$, la répulsion interélectronique $e^2 \langle r_{12}^{-1} \rangle$ est un peu plus petite que pour les valeurs plus basses de S . En effet, on peut montrer que la moyenne (le centre de gravité ou « barycentre ») de l'énergie des états de $l\alpha$ ayant le même S contient une contribution de l'énergie de répulsion interélectronique

$$D[\langle S(S+1) \rangle - S(S+1)] \quad (45)$$

où la valeur moyenne de $S(S+1)$ pour la configuration électronique $l\alpha$ est

$$\langle S(S+1) \rangle = \frac{3}{4} q \left[1 - \frac{q-1}{4l+1} \right] \quad (46)$$

(on remarque que l'expression vaudrait $\frac{3}{4} q$ sans l'in-

fluence du principe d'exclusion de Pauli) et où le paramètre D est de l'ordre de grandeur :

$$\begin{aligned} D &\sim 3\,500\text{ cm}^{-1} \langle r \text{ \AA} \rangle \text{ pour } 3d, 4d, 5d \\ D &\sim 2\,500\text{ cm}^{-1} \langle r \text{ \AA} \rangle \text{ pour } 4f, 5f. \end{aligned} \quad (47)$$

3. Si plusieurs niveaux d'énergie d'une configuration électronique ont le même S (ce qui n'est pas toujours le cas), leur séparation peut être exprimée en terme d'autres paramètres de répulsion interélectronique, de même ordre de grandeur que D , et inversement proportionnels à $\langle r \rangle$. On appelle cela la contribution dépendant du type de symétrie du niveau (L dans la symétrie sphérique, Λ dans les symétries linéaires, et Γ_n dans les autres symétries). On utilise les lettres majuscules, qui correspondent aux symboles l , λ et γ_p utilisés pour les orbitales). Ordinairement, on ne connaît pas de formule explicite du genre de (45) pour ces contributions, qui sont calculées individuellement.

4. L'énergie de corrélation est la différence d'énergie entre la fonction d'onde de configuration bien définie la meilleure (l'énergie de Hartree et Fock) et l'énergie véritable (corrigée pour les effets relativistes). Cette différence a pour ordre de grandeur [55] $10\,000\text{ cm}^{-1}$ par électron dans les atomes (sauf pour le premier électron) ce qui est très petit relativement aux énergies très négatives d'atomes polyélectroniques. Il est plutôt inquiétant qu'une faible variation de cette énergie de corrélation puisse modifier profondément les différences d'intérêt spectroscopique ou chimique. On trouve l'effet de Watson [6, 56] : l'influence sur les séparations de multiplets L, S de même configuration l^a est ordinairement invariable dans une série isoélectronique et diminue donc les valeurs empiriques des paramètres, tels que D de l'équation (47), par une contribution constante.

B.2. *L'effet néphélauxétique.* — Une des réussites certaines de la théorie du champ des ligandes a été le traitement des paramètres de répulsion interélectronique inhérents aux fonctions angulaires hydrogénéoides. Avec des arguments assez semblables [57] aux règles de sélection de V_k , on ne trouve que les intégrales $F^0, F^2, F^4, \dots, F^{2l}$ dans les différences d'énergie dans la configuration l^a . Encore, F^0 , qui a invariablement le coefficient $q(q-1)/2$, est-il de même caractère que A_* dans l'équation (44) et ne joue aucun rôle pour les différences des multiplets. Racah [58] a défini les combinaisons linéaires

$$B = \frac{1}{49} F^2 - \frac{5}{441} F^4 \quad \text{et} \quad C = \frac{5}{63} F^4 \quad (48)$$

pour les électrons d , ce qui permet de simplifier considérablement les coefficients et d'identifier le coefficient D de l'équation (45) avec $\frac{7}{6} \left(\frac{5}{2} B + C \right)$. D'autres combinaisons de F^2, F^4 et F^6 ont été définies [59] pour les électrons f . Le paramètre E^3 correspond alors à B dans l'équation (48) et $D = \frac{9}{8} E_1$.

Dans les configurations à sous-couches $\gamma_3^a \gamma_3^b$, il faut dix paramètres de répulsion interélectronique dans le cas général [18, 49, 60]. Si la séparation en fonction angulaire hydrogénéoides de l'équation (1) est possible, il n'en faut que trois, ou en réalité deux, comme nous

l'avons vu. Une question très importante est de savoir jusqu'à quel degré la séparation est une approximation admissible dans les chromophores MX_N . On a fait une analyse assez poussée [15] des modèles intermédiaires, qui découlent de plus en plus du modèle conventionnel. La première modification qu'on peut introduire, est une simple dilatation de fonction radiale R_{3d} , relativement à l'ion gazeux M^{+z} . On trouve alors une variation des paramètres comme B et D interpolée entre les valeurs entières de $+z$. Cette variation est proportionnelle à $\langle r^{-1} \rangle$ mais seulement linéaire (proportionnelle à $z + \text{Cte}$) en z . Schäffer et l'auteur ont proposé, sur la suggestion du Pr Barr à Copenhague, d'appeler cela *l'effet néphélauxétique* [61], ce qui veut dire en Grec « nuage dilaté ». Les paramètres de répulsion interélectronique sont toujours plus petits que ceux de l'ion gazeux correspondant, et ils sont les plus diminués (par un facteur β) quand l'atome central est le plus oxydant et quand les ligandes sont les plus réducteurs. La théorie des orbitales moléculaires prévoit exactement cette évolution ; quand le dénominateur ($H_M - H_X$) dans l'équation (17) diminue, le mélange des orbitales ψ_M et ψ_X devient plus prononcé. Cela ne veut pas dire que les liaisons covalentes sont principalement faites par la couche d ; l'occupation partielle des couches $4s$ et $4p$ pourrait très bien expliquer le comportement de la couche $3d$ dilaté. Par exemple, on trouverait [62] pour une longue série de composés du manganèse (II), aussi bien que du fer (III), des valeurs de $(10B + 5C)$ interpolées entre les ions gazeux isoélectroniques $(3d^5) Cr^+$ et Mn^{++} .

La figure 5 montre nos connaissances actuelles sur la forme qualitative de la fonction radiale de couche d

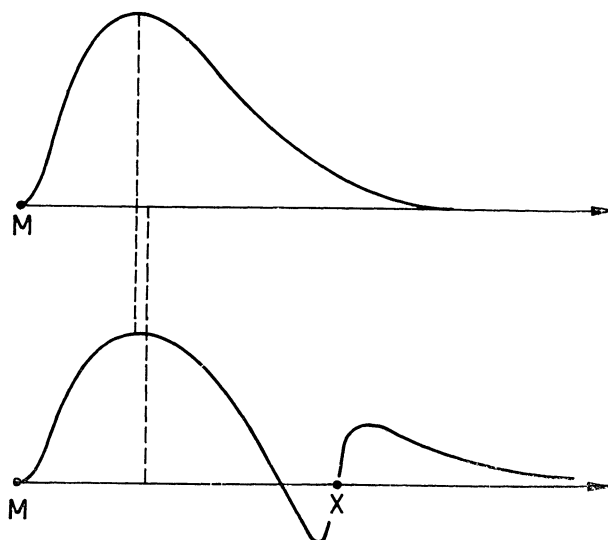


FIG. 5. — L'aspect qualitatif de la fonction radiale d de l'ion gazeux M^{+z} et de la fonction radiale (qui n'est plus tout à fait bien séparable selon l'équation 1) de la couche partiellement remplie d'un chromophore.

dans un chromophore. On remarque trois traits caractéristiques : Près du noyau M , la fonction est en effet dilatée, et atteint sa valeur maximale à une distance r un peu plus éloignée. Cependant, cette tendance est atténuée par la formation d'un nœud radial, qui montre

la propriété antiliante de l'orbitale moléculaire formée. En effet, l'orbitale continue sur la figure avec un nœud supplémentaire en X, puisque l'orbitale σ est plutôt p que s . Finalement, la densité électronique de la couche partiellement remplie est diminuée près de M, ce qui est la raison principale de l'effet néphélauxétique. Il faut souligner qu'en même temps, la densité des orbitales liantes est augmentée sur M, et la charge fractionnelle de M, si elle peut être définie, est plus petite que le nombre d'oxydation. Il est intéressant de noter [15] que même un nœud supplémentaire dans la fonction radiale ne nuit pas à la validité des diagrammes de Tanabe et Sugano [49] ayant Δ , B et C comme variables (le rapport C/B normalement fixé). Les choses se compliquent quand on admet que les sous-couches (par exemple γ_3 et γ_5 dans les chromophores octaédriques MX_6) peuvent avoir des fonctions radiales différentes. Il faut dans ce cas introduire trois rapports néphélauxétiques β_{33} , β_{35} et β_{55} . L'approximation la plus simple [17] est alors d'écrire

$$\begin{aligned}\psi_3 &= a_3 \psi_M(Z_{\text{eff}}) - b_3 \sum \psi_X \\ \psi_5 &= a_5 \psi_M(Z_{\text{eff}}) - b_5 \sum \psi_X\end{aligned}\quad (49)$$

avec les conditions de normalisation

$$\begin{aligned}a_3^2 + b_3^2 - 2a_3 b_3 S_{MX}(\gamma_3) &= 1 \\ a_5^2 + b_5^2 - 2a_5 b_5 S_{MX}(\gamma_5) &= 1,\end{aligned}\quad (50)$$

Si l'on peut négliger les liaisons π , $a_5 = 1$ et $b_5 = 0$. Stevens a, le premier, remarqué que tous les paramètres de répulsion interélectronique de type F_k sont proportionnels au carré de la densité électronique de la couche d près de M. Si deux électrons interagissent dans la même sous-couche, il faut donc définir

$$\begin{aligned}\beta_{33} &= a_3^2 (Z_{\text{eff}}/Z_{\text{gaz}}) \\ \beta_{55} &= a_5^2 (Z_{\text{eff}}/Z_{\text{gaz}})\end{aligned}\quad (51)$$

où la dilatation de la fonction radiale est représentée par le rapport entre Z_{eff} dans le chromophore et Z_{gaz} dans l'ion gazeux (la fonction linéaire, qui détermine empiriquement la variation des paramètres F_k) et où la délocalisation est représentée par les valeurs de a_3 et a_5 plus petites que l'unité. Si les deux électrons se trouvent dans chacun sa sous-couche, on a :

$$\beta_{35} = a_3^2 a_5^2 (Z_{\text{eff}}/Z_{\text{gaz}}) \quad (52)$$

avec la relation $(\beta_{33}/\beta_{35}) = (\beta_{35}/\beta_{55})$ proposée par Koide et Pryce [63]. Les rapports néphélauxétiques déterminés pour les transitions intérieures dans les sous-couches γ_5^2 (vanadium (III)), γ_3^2 (vanadium (II)), chrome (III), manganèse (IV), molybdène (III), technétium (IV), rhénium (IV) et iridium (VI)) et γ_5^4 (osmium (IV)) sont de la classe β_{55} . Les transitions intérieures dans $\gamma_5^3 \gamma_3^2$ (manganèse (II) et fer (II)) et les transitions $\gamma_5^2 \gamma_3^2 \rightarrow \gamma_5^{2-1} \gamma_3^{2+1}$ dans un grand nombre de complexes déterminent β_{35} . En effet, les distances entre les niveaux ayant S maximal ne dépendent que des coefficients Δ et B de l'équation (48), comme c'est le cas pour les ions gazeux ; et dans les chromophores, B est multiplié par β_{35} . L'effet néphélauxétique dans les groupes de transition $3d$, $4d$ et $5d$ a confirmé certaines hypothèses théoriques. D'une part, β est inférieur à 1, et la charge de M n'est pas aussi élevée que le nombre d'oxydation. D'autre part,

l'approximation (49) donne des limites inférieures (en posant $a_3 = a_5 = 1$) aux charges résiduelles de M souvent supérieures à 1,5, ce qui semble aller à l'encontre du principe de l'électronneutralité de Pauling, qui avait proposé que les charges atomiques dans un composé se trouvent dans l'intervalle entre +1 et -1 (ceci semble assez raisonnable). Ce principe avait négligé l'influence très forte de l'énergie de Madelung, qui stabilise les charges séparées à courtes distances.

L'effet néphélauxétique est moins spectaculaire dans les terres rares à couche $4f$ partiellement remplie, mais a été découvert dans les composés de praséodyme (III) et néodyme (III) par Ephraïm [64]. Il a été étudié [65, 66] dans d'autres ions $4f^n$ et est particulièrement fort dans les oxydes [67] et sulfures [68]. L'effet est aussi assez notable dans la couche $5f$ des hexahalogénures de l'uranium (IV), le neptunium (IV) et le plutonium (IV) [69]. Avant même le travail de Bethe [3], Brunetti et Ollano [70, 71] avaient essayé d'expliquer l'effet néphélauxétique par un modèle électrostatique.

B.3. Répulsion interélectronique et règle de Hund. — D'un point de vue un peu plus philosophique, l'existence de complexes de groupe de transition avec S positif (et souvent très élevé, comme $S = 7/2$ dans les systèmes $4f^7$ europium(II), gadolinium(III) et terbium(IV)) est très intéressante. La différence avec des composés à couches occupées ($S = 0$) est que la densité de spin non-apparié est observable dans les cas où S est positif. La stabilité chimique des chromophores avec S élevé, qui étonne les chimistes organiciens, n'est pas si insolite, si l'on considère la forme quantitative (45) de la règle de Hund. La théorie des groupes prévoit que certains chromophores à haute symétrie ont *nécessairement* des sous-couches partiellement remplies. L'état normal avec $S = 1$ de l'oxygène O_2 est un des cas les plus simples de cette situation.

Des remarques anciennes, faites en particulier par Dirac, ont été développées par Löwdin [72] et Kutzelnigg [73]. La fonction d'onde Ψ conventionnelle pour q électrons contient $3q$ variables spatiales. Il est presque certain qu'il n'existe pas d'interaction à plus de deux électrons à la fois, et dans ce cas, il n'y a pas besoin de plus de 6 variables spatiales pour exprimer toutes les propriétés observables. Ce résultat est dans un certain sens un compromis entre la Ψ habituelle qui contient trop d'information, et les désirs des chimistes, qui auraient espéré une description complète sous forme de densité électronique dans notre espèce à trois dimensions.

Les différences entre la réalité et une description purement monoélectronique ne sont pas des subtilités de cinquième décimale, comme c'est le cas pour l'effet Lamb dans l'atome d'hydrogène. En effet, le chromophore $Cr(III)O_6$ a une importance technique considérable dans le rubis pour l'émission de lumière cohérente ; l'état normal avec $S = 3/2$ appartient à la configuration des sous-couches γ_3^3 , et la même configuration contient trois niveaux excités ayant $S = 1/2$. Le premier de ces niveaux est à $14\,400\text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire 1,8 eV ou 41 kc/mole, comparable à beaucoup des liaisons chimiques simples. La fluorescence n'est presque pas accompagnée par les vibration co-excitées qui sont souvent très prononcées (comme par exemple dans UO_2^{2+} , où l'état excité est un état de transfert

électronique : $\pi_4^4 \rightarrow \pi_5^3 5f$). La raison est essentiellement que l'état excité de Cr(III)O_6 (comme c'est le cas d'ailleurs pour tous les niveaux excités $4f$ dans les terres rares) a presque la même densité électronique dans notre espace à trois dimensions, et les surfaces potentielles (dans le sens de spectroscopie moléculaire) ont leur minima aux mêmes distances internucléaires, ce qui ne nécessite pas la co-excitation vibrationnelle pour les transitions électroniques d'après la règle de Franck et Condon. Donc, une forte proportion de l'émission (si elle a lieu ; les basses températures et les matrices vitreuses la favorisent [74]) est concentrée dans des raies spectrales. Pour le chimiste, il est maintenant remarquable que l'énergie considérable de cette transition soit en relation avec la description à six dimensions, $\langle r_{12}^{-1} \rangle$ étant plus grand pour le niveau excité que pour le niveau fondamental, même si les propriétés monoélectroniques sont les mêmes, ou presque. La transition dans Cr(III)O_6 représente $3D$ de l'équation (45) comme la bande d'absorption étroite, qu'on observe ordinairement [62] dans les complexes de manganèse (II) et fer (III) entre 22 000 et 25 000 cm^{-1} représente $5D$, étant une transition entre les niveaux $S = 5/2$ et $S = 3/2$ de la même configuration de sous-couche $\gamma_6^3 \gamma_3^3$. La première bande d'absorption du gadolinium (III) à 32 100 cm^{-1} , qui a été découverte par Urbain [75], et qui souvent est fluorescente, correspond approximativement à l'énergie $7D$: c'est la plus grande différence due à la répulsion interélectronique augmentée dans le premier niveau excité, que l'on connaisse en chimie.

IV. Configurations électroniques et chimie.

IV-A. CONFIGURATIONS PRÉPONDÉRANTES. — Il y a finalement un autre aspect des couches partiellement remplies et des valeurs de S positives qui est d'un grand intérêt pour la chimie théorique. C'est le *pouvoir de classification* des configurations électroniques (cette tendance est encore plus prononcée dans le modèle de structure nucléaire de Goeppert-Mayer et Jensen). Il y a une contradiction apparente entre le fait que les fonctions d'onde Ψ ou les matrices de densité de deuxième ordre (dont nous avons parlé, avec leur six dimensions, et pour lesquelles la forme valable du principe de variation n'est, malheureusement, pas encore connue) ne sont pas des déterminants de Slater, mais que, néanmoins, les configurations électroniques nous fournissent une classification indispensable. Il y a au moins trois traits caractéristiques de cette classification :

1. Les types de symétrie (S et L , Λ ou Γ_n) des premiers vingt ou cent niveaux discrets d'un système polyélectronique sont ceux que prévoit une classification monoélectronique d'orbitales ayant l , λ ou γ_n . L'ordre énergétique est exactement ou approximativement déterminé par les paramètres monoélectroniques et de répulsion interélectronique ; mais à cause des effets de corrélation électronique, les paramètres ne peuvent pas être calculés *a priori* à l'aide des configurations bien définies.

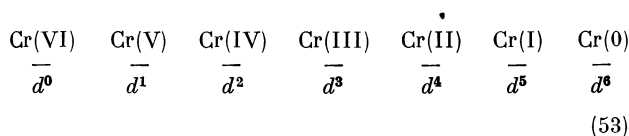
2. La forme de chaque orbitale (l , λ ou γ_n) peut *approximativement* être transférée d'un état à un autre état excité, voire ionisé ; c'est le contenu du théorème de Koopmans. Même les fonctions monoélectroniques non occupées d'un calcul d'Hartree, correspondent bien aux états excités observables.

3. Il existe souvent des états auto-ionisés dans le continu, où un électron a été enlevé d'une couche intérieure. Expérimentalement, ces états sont nettement observables dans les spectres de rayons X [76, 77], les spectres de l'ultraviolet lointain [78, 79] et la spectroscopie des photoélectrons [80, 81]. Cette évidence pour les orbitales intérieures, produite par excitation ou ionisation, est indéniable, même si elle est un peu en contradiction avec la mécanique ondulatoire orthodoxe. Il n'existe de fonctions d'Hartree pour de tels états que sous forme contrainte à une configuration prescrite (par exemple $1s^2 2s 2p^6 3s$ pour le néon, qui contient plus d'énergie que $1s^2 2s^2 2p^5$ de Ne^+ , ou même $1s^2 2s^2 2p^6$ pour O— isolé). Le principe de variation ne peut pas être appliqué directement, puisque une infinité d'états de même type de symétrie (du genre $1s^2 2s^2 2p^5 126p$ ou $1s^2 2s^2 2p^5 +$ électron de continu dans notre exemple) ont une énergie inférieure.

On peut exprimer cette classification en disant que pour la plupart des états, il existe une *configuration prépondérante* ; il est tout à fait exact que pour l'état normal du néon, la configuration prépondérante est $1s^2 2s^2 2p^6$. Il faut appliquer la théorie de types de B. Russell à ces propositions ; les propriétés de classe (d'être nombreux, etc...) ne sont pas de même type que les propriétés des membres d'une classe [82].

La classification des configurations électroniques semblent bien être du type des propriétés de classe (d'être prépondérante) des expansions de Ψ en série de configurations différentes. On fait ici un peu la même chose, dans l'espace d'Hilbert des configurations orthogonales, que ce que Daudel avait proposé de faire dans notre espace à trois dimensions, avec sa notion des *loges* [83, 84]. Mais la différence est que nous sommes intéressés non seulement par l'état fondamental, mais aussi par la distribution d'états excités, et nous ne pourrions pas nous passer de la notion d'orbitale. D'autre part, nous sommes assez peu intéressés par les configurations suivantes, moins prépondérantes, parce qu'elles ne contribuent pas à la *classification*. Dans un certain sens, nous attachons beaucoup moins d'importance à la résonance dans la théorie des orbitales moléculaires dans la symétrie pertinente [6, 85] (« relevant » en anglais) où la configuration sert les besoins de classification qu'établit un théoricien de la valence, pour qui la résonance est obligatoire.

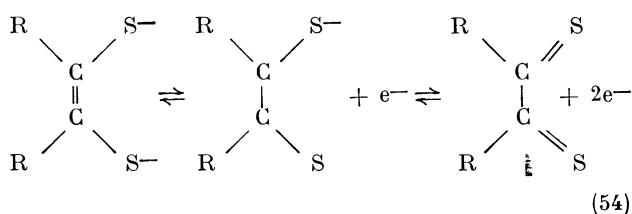
IV-B. ÉTATS D'OXYDATION. — Un résultat de la théorie du champ des ligandes a échappé à l'attention générale : dans les chromophores mononucléaires MX_N il est souvent possible, dans le sens d'une classification, d'assigner un nombre entier d'électrons à la couche partiellement remplie. On peut utiliser ce nombre pour *définir un état spectroscopique d'oxydation*. Par exemple, les états d'oxydation sont intimement liés aux nombres de tels électrons dans un élément comme le chrome :



Il faut bien souligner que la raison pour laquelle on dit que le nombre d'oxydation de Cr dans $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{+3}$, CrF_6^{-3} , $\text{Cr(NH}_3)_6^{+3}$ ou $\text{Cr(S}_2\text{P(OC}_2\text{H}_5)_2)_3$ est III n'est

nullement que cela serait une bonne approximation de dire que l'atome central porte la charge $+3e$, comme l'ion gazeux correspondant Cr^{+3} , mais qu'il a trois électrons dans la couche partiellement remplie, qui est cependant délocalisée en partie sur les ligandes. Les détails assez caractéristiques des spectres d'absorption montrent nettement que d^3 est une configuration prépondérante, qui détermine la classification, comme nous avons vu. Dans les exemples, les chromophores sont alors $Cr(III)O_6$, $Cr(III)F_6$, $Cr(III)N_6$ et $Cr(III)S_6$.

Les états spectroscopiques d'oxydation ne sont définis que s'il existe au plus une couche partiellement remplie. Il faut que le ligande soit *innocent*, c'est-à-dire qu'il existe, pour les besoins de classification, sous une forme standardisée à couches pleines, comme CO , CN^- , NH_3 , NO_2^- , SO_3^{2-} , $(C_2H_5O)_2PS_2^-$, Cl^- , etc... NO n'est pas toujours un ligande innocent, parce qu'il peut subsister, sous forme NO^+ , NO ou NO^- , avec sa propre sous-couche partiellement remplie. Une série célèbre des ligandes qui ne sont pas innocents sont les dérivés L :



($R = CF_3$, CN , C_6H_5 , etc...). Il y a peu de doute que NiL_2^- sont des systèmes d^8 avec le di-mercaptide L^- et contenant les chromophores $Ni(II)S_4$ ainsi que $Pd(II)S_4$. Le cas est beaucoup moins certain pour CrL_3 ou MoL_3 , qui pourraient être des dérivés $Cr(VI)S_6$ de L^- ou $Cr(0)S_6$ de la dithio-cétone L , ou quelque chose d'intermédiaire. Les études de la résonance paramagnétique [86] de VL_3^- , Cr_3^- , MoL_3^- et WL_3^- semblent montrer que la densité de spin non-apparié ($S = 1/2$) est concentrée sur les ligandes ; et d'autre part, VL_3 qui ne pourrait pas dériver de L^- et qui serait $V(0)d^5$ avec la dithio-cétone, semble [87] contenir le chromophore $V(IV)S_6$, les deux électrons étant absents d'une orbitale délocalisée sur les trois L^- . Il paraît que certaines porphyrines et autres ligandes biologiques [88] pourraient aussi n'être pas innocents. Les molécules organiques conjuguées ont des énergies d'ionisation comparables à celle de l'atome central.

Pearson [89] a introduit les notions d'« acide dur » (H^+ , Mg^{++} , Al^{+3}), d'« acide mou » (Cu^+ , Ag^+ , Pt^{++} , Au^+ , Hg^{++}), de « base dure » (F^- , H_2O) et de « base molle » (S^- , I^-) comme une généralisation de la classification des atomes centraux et ligandes faite par Ahrland et Chatt [90] ; il a formulé la règle que les acides durs réagissent préférentiellement avec les bases dures, et que les acides mous préfèrent les bases molles. Si un élément présente un nombre d'oxydation très variable, comme le manganèse, on a l'impression [91] que les valeurs extrêmes, comme $Mn(-I)$, $Mn(I)$ ou $Mn(VII)$ sont relativement molles et $Mn(II)$, qui ressemble à $Mg(II)$, très dur. La signification physique de la « mollesse » est probablement une grande polarisabilité et une grande densité des niveaux faiblement excités. Fajans avait déjà signalé les relations entre certaines liaisons chimiques (par exemple dans AgI) et la polarisabilité des constituants. Cependant, $Cs(I)$ est plus polarisable que $Ag(I)$, mais notablement moins mou.

Cela n'est pas dû à l'énergie d'ionisation, même si les deux grandeurs varient parallèlement dans la série F^- , Cl^- , Br^- , et I^- . Par exemple le thallium (III) est assez mou, mais a une énergie d'ionisation très élevée. Nous pourrions établir une relation entre les deux propriétés précédentes : *plus un ligande est mou, moins il est probable qu'il soit innocent*, même si cela dépend beaucoup de sa compagnie, l'atome central. Par exemple, les électrons de conductibilité, mous par excellence [89], n'empêchent pas que les métaux et les semiconducteurs noirs sont innocents pour la couche $4f$ dans les éléments et les composés de terres rares.

Nous voyons que la détermination des configurations $3da$, $4da$, $5da$, $4fa$ et $5fa$ pour la classification des niveaux d'énergie dans les complexes et composés cristallins et vitreux des groupes de transition a permis une connexion très étroite entre les notions de la chimie minérale, la spectroscopie atomique, et la théorie des groupes appliquée. Les chromophores minéraux sont un des sujets les plus fructueux de la mécanique quantique, qu'il faut bien prendre soin d'utiliser *cum grano salis*.

Je tiens à remercier M. Claus Schäffer de l'Université de Copenhague pour les discussions très fructueuses sur l'application de la théorie des groupes. Je voudrais aussi remercier Madame C. Bonnelle et MM. J. Langevin, M. Haissinsky, G. Berthier, H. Curien, M. Astier et H. Poulet pour leur assistance extrêmement utile à la rédaction.

RÉFÉRENCES

- [1] HARTREE (R. D.), The Calculation of Atomic Structures, John Wiley, New York, 1957.
- [2] VON DER LAGE (F. C.) et BETHE (H.), *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 612.
- [3] BETHE (H.), *Ann. Physik*, 1929 [5], **3**, 133.
- [4] EISENSTEIN (J. C.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 142.
- [5] HERZBERG (G.), Molecular Spectra and Molecular Structure, vol. I. Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York, 1950 (2 éd.).
- [6] JØRGENSEN (C. K.), Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press, Londres, 1962.
- [7] RABINOWITCH (E.) et THILO (E.), Periodisches System, Geschichte und Theorie, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1930.
- [8] JØRGENSEN (C. K.), Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- [9] JØRGENSEN (C. K.), *Advances Chem. Phys.*, 1963, **5**, 33.
- [10] PRATHER (J. L.), Atomic Energy Levels in Crystals, National Bureau of Standards Monograph no. 19, Washington, 1961.
- [11] JUDD (B. R.), *Proc. Roy. Soc.*, Londres, 1957, A **241**, 122.
- [12] COTTON (F. A.), Chemical Applications of Group Theory, Interscience (John Wiley), New York, 1963.
- [13] ORGEL (L. E.), Introduction to Transition Metal Chemistry, Methuen, Londres, 1960, récemment traduit : Chimie des métaux de transition ; théorie du champ des ligandes, Dunod, Paris, 1964.
- [14] JØRGENSEN (C. K.), *Advances Chem. Phys.*, 1965, **8**, 47.

- [15] JØRGENSEN (C. K.), Proceedings of the Summer School in Konstanz-am-Bodensee, September 1962 (Director : H. Hartmann), Springer Verlag, Heidelberg.
- [16] JØRGENSEN (C. K.), *Solid State Physics*, 1962, **13**, 375.
- [17] JØRGENSEN (C. K.), *Progress Inorg. Chem.*, 1962, **4**, 73.
- [18] GRIFFITH (J. S.), *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, 1964.
- [19] POULET (H.), *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 258.
- [20] JØRGENSEN (C. K.), *J. Chim. Phys.*, 1959, **56**, 889.
- [21] JØRGENSEN (C. K.), *Molecular Phys.*, 1959, **2**, 309.
- [22] JØRGENSEN (C. K.), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, **24**, 1587.
- [23] JØRGENSEN (C. K.), *Acta Chem. Scand.*, 1963, **17**, 1034.
- [24] SYMONS (M. C. R.), *J. Chem. Soc.*, 1964, 1482.
- [25] JØRGENSEN (C. K.), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, **24**, 1571.
- [26] KLEINER (W. H.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1784.
- [27] WOLFSBERG (M.) et HELMHOLZ (L.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 837.
- [28] COTTON (F. A.) et HAAS (T. E.), *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1004.
- [29] DAY (P.) et JØRGENSEN (C. K.), *J. Chem. Soc.*, 1964, 6226.
- [30] JØRGENSEN (C. K.), Proceedings of the Summer School in Milano, October 1963 (Director : M. Simonetta), Accademia Nazionale dei Lincei, Rome, 1965.
- [31] ITO (K.) et KURODA (Y.), *J. Chem. Soc. Japan*, 1955, **76**, 545, 762, 766 et 934.
- [32] KIDA (S.), FUJITA (J.), NAKAMOTO (K.) et TSUCHIDA (R.), *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, **31**, 79.
- [33] BALLHAUSEN (C. J.) et GRAY (H. B.), *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 111.
- [34] LOHR (L. L.) et LIPSCOMB (W. N.), *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 911.
- [35] LOHR (L. L.) et LIPSCOMB (W. N.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 1607.
- [36] BEDON (H. D.), HORNER (S. M.) et TYREE (S. Y.), *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 647.
- [37] FENSKE (R. F.) et SWEENEY (C. C.), *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1105.
- [38] VISTE (A.) et GRAY (H. B.), *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1113.
- [39] BEDON (H. D.), HATFIELD (W. E.), HORNER (S. M.) et TYREE (S. Y.), *Z. Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 713.
- [40] JØRGENSEN (C. K.), PAPPALARDO (R.) et SCHMIDTKE (H.-H.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1422.
- [41] SCHAFFER (C. E.) et JØRGENSEN (C. K.), *Molecular Phys.*, 1965, **9**, 401 et *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 1965, **34**, n° 13.
- [42] SCHMIDTKE (H.-H.), *Z. Naturforsch.*, 1964, **19a**, 1502.
- [43] FREEMAN (A.) et WATSON (R. E.), *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 2058.
- [44] PERKINS (W. G.) et CROSBY (G. A.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 407 et 2621.
- [45] YAMATERA (H.), *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, **31**, 95.
- [46] GRIFFITH (J. S.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 576.
- [47] JUDD (B. R.), *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [48] BALLHAUSEN (C. J.) et JØRGENSEN (C. K.), *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 1955, **29**, n° 14.
- [49] TANABE (Y.) et SUGANO (S.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 753 et 766.
- [50] HELLWEGE (K. H.), *Ann. Physik*, 1948, [6] **4**, 95, 127, 136, 143, 150 et 357.
- [51] HARTMANN (H.) et ILSE (F. E.), *Z. Naturforsch.*, 1951, **6a**, 751.
- [52] HARTMANN (H.) et SCHÄFFER (H. L.), *Angew. Chem.*, 1958, **70**, 155.
- [53] HARTMANN (H.), *Pure Appl. Chem.*, 1965, **10**, 1.
- [54] KLOPMAN (G.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1463 et 4550.
- [55] JØRGENSEN (C. K.), *Molecular Phys.*, 1964, **8**, 191.
- [56] WATSON (R. E.), *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 1036.
- [57] CONDON (E. U.) et SHORTLEY (G. H.), *Theory of Atomic Spectra* (2 Ed.), Cambridge, University Press, 1953.
- [58] RACAH (G.), *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 438 et **63**, 367.
- [59] RACAH (G.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1352.
- [60] JØRGENSEN (C. K.), *Acta Chem. Scand.*, 1958, **12**, 903.
- [61] SCHÄFFER (C. E.) et JØRGENSEN (C. K.), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **8**, 143.
- [62] JØRGENSEN (C. K.), *Discuss. Faraday Soc.*, 1958, **26**, 110.
- [63] KOIDE (S.) et PRYCE (M. H. L.), *Phil. Mag.*, 1958, **3**, 607.
- [64] EPHRAIM (F.) et BLOCH (R.), *Ber.*, 1926, **59**, 2692 et 1928, **61**, 65 et 72.
- [65] BOULANGER (F.), *Ann. Chim.*, 1952, [12] **7**, 732.
- [66] JØRGENSEN (C. K.), *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 1956, **30**, n° 22.
- [67] JØRGENSEN (C. K.), PAPPALARDO (R.) et RITTERSHAUS (E.), *Z. Naturforsch.*, 1964, **19a**, 424 et 1965, **20a**, 54.
- [68] JØRGENSEN (C. K.), PAPPALARDO (R.) et FLAHAUT (J.), *J. Chim. Phys.*, 1965, **62**, 444.
- [69] RYAN (J. L.) et JØRGENSEN (C. K.), *Molecular Phys.*, 1963, **7**, 17.
- [70] BRUNETTI (R.), *Nuovo Cimento*, 1928, **5**, 391.
- [71] BRUNETTI (R.) et OLLANO (Z.), *Nuovo Cimento*, 1929, **6**, 347.
- [72] LÖWDIN (P. O.), *Advances Chem. Phys.*, 1959, **2**, 207.
- [73] KUTZELNIGG (W.), *Z. Naturforsch.*, 1963, **18a**, 1058.
- [74] PORTER (G. B.) et SCHLAFFER (H. L.), *Ber. Bunsenges.*, 1964, **68**, 316.
- [75] URBAIN (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1905, **140**, 1233.
- [76] CAUCHOIS (Y.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 113 et 1955, **16**, 253.
- [77] BONNELLE (C.) et JØRGENSEN (C. K.), *J. Chim. Phys.*, 1964, **61**, 826.
- [78] CODLING (K.) et MADDEN (R. P.), *Phys. Rev. Letters*, 1964, **12**, 106.
- [79] DAMANY-ASTOIN (N.), *C. R. Acad. Sc.*, 1964, **259**, 1493.
- [80] AL-JOBOURY (M. I.) et TURNER (D. W.), *J. Chem. Soc.*, 1963, 5141 et 1964, 4434.
- [81] TURNER (D. W.) et AL-JOBOURY (M. I.), *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1964, **73**, 428.
- [82] JØRGENSEN (C. K.), *Logique et Analyse*, Louvain, 1964, **7** n° 28, 233.
- [83] DAUDEL (R.), ODIOT (S.) et BRION (H.), *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 74.
- [84] DAUDEL (R.), *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, 1345.
- [85] JØRGENSEN (C. K.), *Physica Status Solidi*, 1962, **2**, 1146.
- [86] DAIVSON (A.), EDELSTEIN (N.), HOLM (R. H.) et MAKI (A. H.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2799.
- [87] WATERS (J. H.), WILLIAMS (R.), GRAY (H. B.), SCHRAUZER (G. N.) et FINCK (H. W.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 4198.
- [88] VEILLARD (A.) et PULLMAN (B.), *J. Theor. Biology*,
- [89] PEARSON (R. G.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533.
- [90] AHRLAND (S.), CHATT (J.) et DAVIES (N. R.), *Quart. Rev.*, Londres, 1958, **12**, 265.
- [91] JØRGENSEN (C. K.), *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1201.